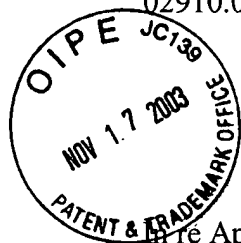


02910.000082.

PATENT APPLICATION



IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Re Application of:

SYHEI MORIBE ET AL.

Application No.: 10/669,376

Filed: September 25, 2003

For: TONER

)
: Examiner: Not Yet Assigned
)
: Group Art Unit: Unassigned
)
:
)
:
) November 14, 2003

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

SUBMISSION OF PRIORITY DOCUMENTS

Sir:

In support of Applicants' claim for priority under 35 U.S.C. § 119, enclosed
are certified copies of the following Japanese applications:

2002-282737, filed September 27, 2002; and

2002-282738, filed September 27, 2002.

Applicants' undersigned attorney may be reached in our New York office by telephone at (212) 218-2100. All correspondence should continue to be directed to our address given below.

Respectfully submitted,



Attorney for Applicants

Registration No. 24947

FITZPATRICK, CELLA, HARPER & SCINTO
30 Rockefeller Plaza
New York, New York 10112-3801
Facsimile: (212) 218-2200

NY_MAIN 388761v1

JAPAN PATENT OFFICE

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

Date of Application: September 27, 2002

Application Number: JP 2002-282738

Applicant(s): CANON KABUSHIKI KAISHA

Dated this 14th day of October 2003

Commissioner,
Japan Patent Office

Yasuo IMAI (Seal)

Certificate Issuance No. 2003-3084120

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2 0 0 2 年 9 月 2 7 日

出 願 番 号
Application Number: 特 願 2 0 0 2 - 2 8 2 7 3 8
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 2 - 2 8 2 7 3 8]

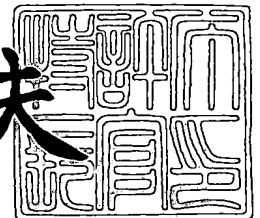
出 願 人
Applicant(s): キヤノン株式会社

10/669,376
9/25/03

2 0 0 3 年 1 0 月 1 4 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 4755011

【提出日】 平成14年 9月27日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G03G 9/00

【発明の名称】 トナー

【請求項の数】 7

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号キャノン株式会社
 内

 【氏名】 小川 吉寛

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号キャノン株式会社
 内

 【氏名】 遊佐 寛

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号キャノン株式会社
 内

 【氏名】 森部 修平

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号キャノン株式会社
 内

 【氏名】 粕谷 貴重

【特許出願人】

 【識別番号】 000001007

 【氏名又は名称】 キャノン株式会社

【代理人】

【識別番号】 100085006

【弁理士】

【氏名又は名称】 世良 和信

【選任した代理人】

【識別番号】 100100549

【弁理士】

【氏名又は名称】 川口 嘉之

【連絡先】 0 3 - 3 6 6 9 - 6 5 7 1

【選任した代理人】

【識別番号】 100106622

【弁理士】

【氏名又は名称】 和久田 純一

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 066073

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 トナー

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ポリエステル樹脂を主成分として含む結着樹脂、ワックス及び着色剤を少なくとも含有するトナーにおいて、

メタノール及び水の混合溶媒に対するトナーの濡れ性を 7 8 0 n m の波長の光の透過率で測定した場合、透過率が 8 0 % のときのメタノール濃度が 4 5 ～ 6 5 体積 % の範囲内であり、かつ透過率が 1 0 % のときのメタノール濃度が 4 5 ～ 6 5 体積 % の範囲内であり、

1 2 5 ℃、5 k g 荷重におけるトナーのメルトインデックスが 0 . 1 ～ 1 0 g / 1 0 m i n であり、

該トナーは、テトラヒドロフランに不溶な樹脂成分を結着樹脂に対して 5 ～ 4 0 質量 % 含有し、

トナーのテトラヒドロフラン可溶分をゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより測定したクロマトグラムにおいて、分子量 3 0 0 0 ～ 2 万の領域にメインピークを有し、かつテトラヒドロフラン可溶分中の分子量が 1 万以下の成分の割合が 5 0 質量 % 以上であることを特徴とするトナー。

【請求項 2】 前記ポリエステル樹脂は、テトラヒドロフラン可溶分のメインピーク分子量が 3 0 0 0 ～ 2 万であり、0 ～ 3 質量 % のテトラヒドロフラン不溶分を有する低分子量ポリエステル成分と、1 0 ～ 6 0 質量 % のテトラヒドロフラン不溶分を有する架橋ポリエステル成分とを含有し、かつ架橋ポリエステル成分と低分子量ポリエステル成分の質量比が 1 0 : 9 0 ～ 9 0 : 1 0 であることを特徴とする請求項 1 に記載のトナー。

【請求項 3】 1 9 0 ℃、1 0 k g 荷重における前記架橋ポリエステル成分のメルトインデックスが 0 . 1 ～ 1 0 g / 1 0 m i n であることを特徴とする請求項 2 に記載のトナー。

【請求項 4】 前記架橋ポリエステル成分は、そのモノマー成分として、三価以上の多価カルボン酸と三価以上の多価アルコールとを含有していることを特徴とする請求項 2 又は 3 に記載のトナー。

【請求項 5】 前記三価以上の多価アルコールはノボラック型フェノール樹脂のオキシアルキレンエーテルであり、三価以上の多価カルボン酸はトリメリット酸であることを特徴とする請求項 4 に記載のトナー。

【請求項 6】 結着樹脂 100 質量部に対し 0.1～5 質量部のアルミニウムの芳香族ヒドロキシカルボン酸化合物と、結着樹脂 100 質量部に対し 0.1～10 質量部のモノアゾ鉄化合物とを含有することを特徴とする請求項 1 乃至 5 のいずれか一項に記載のトナー。

【請求項 7】 結着樹脂 100 質量部に対して 30～200 質量部の磁性体を含有することを特徴とする請求項 1 乃至 6 のいずれか一項に記載のトナー。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、電子写真法、静電記録法、静電印刷法、トナージェット方式記録法の如き画像形成方法に用いられるトナーに関する。

【0002】

【従来の技術】

トナーの特定溶媒に対する疎水特性を制御することで、トナーの現像性と耐久性を向上させる技術に関して、数々の提案が行われている。このような技術としては、トナーをエタノール／水混合溶液に分散させてその時の吸光度を測定し、磁性トナー表面に存在している磁性酸化鉄の量を知ることで、磁性トナーに起因する帯電ローラの汚れや感光ドラムへの磁性トナーの融着がどの程度発生するかを簡便に知ることのできる技術が知られている（例えば、特許文献 1 参照。）。また、上記の技術としては、トナーが有する疎水特性をエタノール滴下透過率曲線で表してエタノール含有率に対する透過率を測定し、エタノールに対して一定の濡れ特性を有するトナーに関する技術が知られている（例えば、特許文献 2 参照。）。

【0003】

しかしながら、これら特性を満足するだけでは、近年の電子写真装置の高速化に伴って問題となってきた端部オフセットのような定着周りの問題、トナー

のチャージアップ現象による画像濃度の低下等、多くの問題の全てに対応することは難しい。

【0 0 0 4】

トナー用のポリエステル樹脂としては、テトラヒドロフラン（T H F）不溶分が5質量%以下であり、かつT H F可溶分の 1×10^6 以上の超高分子量体の割合、 1×10^5 以上の高分子量体の割合、 1×10^4 未満の領域の低分子量体の割合と 1×10^4 以上 1×10^5 未満の中分子量体の割合を規定したトナー用ポリエステル樹脂が知られている（例えば、特許文献及び4 参照。）。しかし、このようにポリエステル樹脂の各分画分子量の成分量を規定するだけでは、端部オフセットを解決することは難しい。

【0 0 0 5】

また、トナー用のポリエステル樹脂としては、 1×10^3 以上 8×10^3 以下の領域に分子量の極大値を有し、 M_w/M_n が20以上200以下であり、樹脂全体に占める分子量 1×10^5 以下の割合が80質量%以上であり、三価以上の多価カルボン酸及び／又は三価以上の多価アルコールを含有することを特徴とする電子写真トナー用ポリエステル系樹脂が知られている（例えば、特許文献5 参照。）。これによれば、確かに非オフセット温度幅の広いトナーを得ることができるとは、トナーの帯電制御については不十分であり、高速化に対応することが難しい。

【0 0 0 6】

また、ポリエステル樹脂を含有するトナーとしては、ノボラック型フェノール樹脂のオキシアルキレンエーテルを使用したポリエステル樹脂を含有するトナーが知られている（例えば、特許文献6 及び7 参照。）。しかし、前記ポリエステル樹脂はテトラヒドロフラン不溶分を含まないことを特徴としているため、高温オフセット性や現像性を高いレベルで満足させることは難しい。

【0 0 0 7】

また、トナーバインダ用ポリエステル樹脂としては、ノボラック型フェノール樹脂のオキシアルキレンエーテルを使用したトナーバインダ用ポリエステル樹脂が知られている（例えば、特許文献8 参照。）。また、トナーに関しては、多価

カルボン酸成分と多価ポリオール成分とからなるポリエステル樹脂で、多価ポリオール成分の少なくとも一部が三価以上のノボラック型フェノール樹脂のオキシアルキレンエーテルであり、THF不溶分が0.1～20質量%である樹脂を含むトナーが知られている（例えば、特許文献9参照。）。これら発明によれば、確かに定着性や高温オフセット性の問題点は改善されるものの、トナーの疎水化度を制御していない為、トナー特性の環境依存性が大きく、未だ改良の余地がある。

【0008】**【特許文献1】**

特開平11-194533号公報

【特許文献2】

特開2000-242027号公報

【特許文献3】

特開平10-60104号公報

【特許文献4】

特開平10-69126号公報

【特許文献5】

特開平9-251216号公報

【特許文献6】

特開平9-251217号公報

【特許文献7】

特開平11-24312号公報

【特許文献8】

特開平5-27478号公報

【特許文献9】

特開2000-242030号公報

【0009】**【発明が解決しようとする課題】**

本発明の目的は、上述のごとき問題点を解決したトナーを提供することにある

。

すなわち、本発明の目的は、高温高湿環境下に放置した後の画像濃度の低下や、低印字率でプリントした際のチャージアップ現象による画像濃度の低下を抑制し、かつ、定着性及び高温オフセット性に優れ、端部オフセットの発生を抑制するトナーを提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】

本発明は、ポリエステル樹脂を主成分として含む結着樹脂、ワックス及び着色剤を少なくとも含有するトナーにおいて、メタノール及び水の混合溶媒に対するトナーの濡れ性を780nmの波長の光の透過率で測定した場合、透過率が80%のときのメタノール濃度が45～65体積%の範囲内であり、かつ透過率が10%のときのメタノール濃度が45～65体積%の範囲内であり、125℃、5kg荷重におけるトナーのメルトインデックスが0.1～10g/10minであり、テトラヒドロフランに不溶な樹脂成分を結着樹脂に対して5～40質量%含有し、トナーのテトラヒドロフラン可溶分をゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより測定したクロマトグラムにおいて、分子量3000～2万の領域にメインピークを有し、かつテトラヒドロフラン可溶分中の分子量が1万以下の成分の割合が50質量%以上であるトナーに関する。

【0011】

【発明の実施の形態】

電子写真装置を高速化させる場合、十分な定着性を確保する為に定着器の設定温度を高くする必要があるが、特に連続で両面印刷をするような、機内に熱のこもりやすいモードでプリントを行うと、機内の温度が非常に高くなる（機内昇温）。このため、機内の相対湿度が低くなり、乾燥した状態になる。その結果、トナー粒子表面に吸着する水分量が極端に少なくなるので、トナーの電荷がリークされにくくなり、トナーが過度に高い帯電をし易い状態になる。この状態で低印字率の画像出力を続けると、現像スリーブ上のトナーはわずかし消費されずに長時間スリーブ上にとどまり、現像スリーブや現像ブレードとの摩擦機会が多くなる為、トナーの帯電が高くなりすぎ、画像濃度が低くなるチャージアップと呼

ばれる問題が発生する。

【0012】

またこの問題とは別に、定着温度を高く設定することによって、端部オフセットと呼ばれる問題も発生しやすくなる。これについて説明すると、小サイズ紙（例えば葉書）を連続で通紙した場合、定着器中央付近の通紙される定着ニップ部は紙に熱を奪われるので大きな昇温はしないが、定着器端部の非通紙部は紙に熱を奪われない為に蓄熱し、定着ニップ部の温度が非常に高くなる。この状態で普通サイズ紙（例えばA4）を通紙すると、紙の端部のみがオフセットするという問題（端部オフセット）が起こる。

【0013】

これは、単純に熱によってトナーの粘度が低くなりすぎて紙からトナーがはがされて発生する高温オフセット現象とは異なり、過熱されたニップ部で紙に含まれている水分が瞬間的に蒸発し、紙上に現像されているトナー像を紙から浮き上がらせてしまう為に、紙とトナーとの接着性が悪くなり、加熱ローラ側にトナーが転移して起こる現象である。特にフィルム加熱方式による定着装置を高速化した場合には、加圧力を熱ロール方式ほど高く設定することができず、紙にトナーを押圧する力が小さい為に、この端部オフセットの問題がより顕著となりやすい。

【0014】

このように、端部オフセットの発生メカニズムは、高温状態の定着器によって引き起こされるものである為、トナーは、十分な高温オフセット性を有した上で、さらに、端部オフセット性の問題点を改善する為の物性を有することが必要である。つまり、端部オフセットは高温オフセットと異なる為、通常高温オフセットの問題点の改善に用いられる手法のように、トナーの熔融粘度や弾性を大きくしたり、ワックスのような離型成分を含有させたりするだけでは、端部オフセットに対する改善の効果は不十分である。

【0015】

これら画像形成装置本体の高速化に伴い発生するチャージアップや端部オフセットの問題点を改善する為に、本発明者らが鋭意検討した結果、ポリエステル樹

脂を含有するトナーの、メタノール及び水の混合溶媒に対する濡れ性、トナーのメルトインデックス（以下、「MI」と記載する）、トナーのテトラヒドロフラン（以下、「THF」とも記載する）不溶有機成分量、及びトナー中のTHF可溶分の分子量分布を制御することで前述した問題点を解決できることが分かった。

【0016】

メタノール及び水の混合溶媒に対するトナーの濡れ性は、トナー表面の疎水化度を示すパラメータであり、メタノール比率が高くなるまで濡れないもの程疎水性が高く、メタノール比率が低くても濡れてしまうものは疎水性が低いことを示す。

【0017】

チャージアップや端部オフセットに対しては、ポリエステルを含有するトナーのメタノール及び水の混合溶媒に対する濡れ性を780nmの波長の光の透過率で測定した場合、透過率が80%のときのメタノール濃度が45～65体積%であり、透過率が10%のときのメタノール濃度が45～65体積%の場合に効果を発揮する。

【0018】

ポリエステル樹脂は、全ての分子末端に酸基、あるいは水酸基を持つため、紙との親和性が高く、トナーが紙に強く付着する為、紙から蒸気が発生してもトナーを紙から浮き上がりにくくする効果があり、端部オフセットを抑制する。また、ポリエステル樹脂を含有するトナーのメタノール及び水の混合溶媒に対する濡れ性を上記範囲に設定することで、トナーの疎水化度が適正な範囲に制御され、紙との親和性をさらに高めることができ、端部オフセットの問題点を飛躍的に改善する効果がある。

【0019】

また、トナーの疎水化度を過度に大きくせず、適正な範囲に制御することで、機内昇温により湿度が低下した場合でも、トナー粒子表面に存在するポリエステル樹脂が適度に水分を吸着することが可能になる為、トナーの過剰な帯電をリークすることができ、チャージアップを抑制する。

【0020】

一方、トナーの疎水化度を下げすぎるとトナーが吸湿しやすくなり、高湿環境に放置すると帯電量が低くなりすぎて画像濃度が低くなるという問題が起こるので、端部オフセットやチャージアップ防止の為に疎水化度を下げすぎること好ましくない。

【0021】

つまり本発明は、適切な範囲にトナーの疎水化度を制御するという点で、単にトナーの疎水化度を高くすることを目的とするような従来の技術とは異なっている。

【0022】

トナーのメタノール及び水の混合溶媒に対する濡れ性を780nmの波長の光の透過率で測定した場合、透過率が80%のときのメタノール濃度が65体積%より大きかったり、透過率が10%のときのメタノール濃度が65体積%より大きかったりする場合には、トナーの疎水化度が高すぎ、トナーと紙の親和性が低下して端部オフセットが悪化する上に、チャージアップによる画像濃度の低下も起こりやすい。

【0023】

トナーのメタノール及び水の混合溶媒に対する濡れ性を780nmの波長の光の透過率で測定した場合、透過率が80%のときのメタノール濃度が45体積%未満、あるいは透過率が10%のときのメタノール濃度が45体積%未満である場合、トナーの疎水性が低くなりすぎるので、高湿環境にトナーを放置すると、トナーが吸湿して帯電を持ちにくくなり、画像濃度の低下が発生しやすい。

【0024】

なお本発明では、前述した効果をより高める観点から、メタノール及び水の混合溶媒に対するトナーの濡れ性を780nmの波長の光の透過率で測定した場合、透過率が80%のときのメタノール濃度が50～65体積%の範囲内であり、かつ透過率が10%のときのメタノール濃度が50～65体積%の範囲内であることが好ましく、さらには、透過率が80%のときのメタノール濃度が55～65体積%であり、透過率が10%のときのメタノール濃度が55～65体積%で

あることがより好ましい。

【0025】

本発明のトナーは、125℃、5kg荷重のMIが0.1～10g/10minであり、テトラヒドロフラン（THF）不溶分を結着樹脂に対して5～40質量%含有し、トナーのTHF可溶分をゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）により測定したクロマトグラムにおいて、分子量3000～2万の領域にメインピークを有し、かつTHF可溶分中の分子量が1万以下の成分の割合が50質量%以上である。

【0026】

トナーのメタノール及び水の混合溶媒に対する濡れ性を制御する為には、トナー粒子表面の状態、特にワックスや着色剤等のトナー粒子表面への露出状態を精密に制御する必要がある。トナーのMI、THF不溶分量、GPCクロマトグラムを上記範囲にすることで、熔融混練工程で原材料を微分散させるのに適したトナーの熔融粘度となる為、トナー粒子表面への材料の露出状態が均一になり、トナーのメタノール及び水の混合溶媒に対する濡れ性を制御しやすくなる。

【0027】

本発明においては、前記透過率及びメタノール濃度の関係、すなわちトナーの濡れ性、すなわちトナーの疎水特性は、メタノール滴下透過率曲線を用いて測定する。具体的には、その測定装置として、例えば（株）レスカ社製の粉体濡れ性試験機WET-100Pが挙げられ、具体的な測定操作としては、以下に例示する方法が挙げられる。

【0028】

まず、メタノール40体積%と水60体積%とからなる含水メタノール液70mlを容器中に入れ、その測定用サンプル中の気泡等を除去するために超音波分散器で5分間分散を行う。この中に検体であるトナーを0.5g精秤して添加し、トナーの疎水特性を測定するためのサンプル液を調製する。

【0029】

次に、この測定用サンプル液を6.67s⁻¹の速度で攪拌しながら、メタノールを1.3ml/min.の滴下速度で連続的に添加し、波長780nmの光で

透過率を測定し、図 1 に示したようなメタノール滴下透過率曲線を作成する。この際にメタノールを滴定溶媒としたのは、トナー粒子に含有される染料、顔料、荷電制御剤等の様々なトナー材料が溶出するおそれが少なく、トナーの表面状態がより正確に観察できるためである。尚、この測定において、容器としては、底面の直径 5 c m の円筒形で、厚さ 1 . 7 5 m m のガラス製のビーカーを用い、マグネティックスターラーとしては、長さ 2 5 m m 、最大径 8 m m の紡錘形でありフッ素樹脂でコーティングを施されたものを用いた。

【 0 0 3 0 】

なお、トナーがメタノール濃度が 4 0 体積 % 未満で濡れる場合は、混合溶媒中にトナーを添加し、攪拌しただけで波長 7 8 0 n m の光での透過率が急激に低下し 0 % に近づいてしまう。

【 0 0 3 1 】

上記トナーの濡れ性は、トナー粒子表面におけるトナー材料の露出状態を均一にすることで達成され、各材料のトナー中での分散性の制御によって適宜調整することができる。特に本発明では、ポリエステル樹脂、ワックス、及び着色剤の組み合わせを考慮することで、トナーの濡れ性を精度よくコントロールすることができる。

【 0 0 3 2 】

トナーと紙との親和性を高めて端部オフセットを改善したり、チャージアップ現象を抑止したりするのにはポリエステル樹脂が有利であることは述べたが、特に端部オフセットの改善には、ポリエステル樹脂と、酸基や水酸基などの極性基を持たない非極性ワックスを組み合わせることが好ましく、特にパラフィンワックスやポリオレフィンワックス、フィッシュートロプシュワックスを組み合わせることがより好ましい。

【 0 0 3 3 】

極性が小さいこれらのワックスは、ポリエステル樹脂との極性の差が大きいので、定着時の熱でトナーが熔融した際のワックスの相分離速度が大きく、トナー粒子表面にワックスが瞬時に染み出して、トナーの紙への接着力を強めるので好ましい。

【0034】

しかし、ポリエステル樹脂との極性差の大きいワックスをトナー粒子中に均一に分散させるには、トナーの混練温度を低温に設定し、強い力をかけて樹脂中にワックスを分散させ、混練物の温度を低く保つことで分散させたワックスが溶けて再凝集しないような条件を選ぶ必要がある。

【0035】

これに対して、磁性体等の着色剤のように、トナー粒子中に粒子状態で分散される成分を均一に分散させる為には、混練温度を高温に設定して、樹脂が熔融して軟らかくなった状態で混練する条件が好ましい。特にTHF不溶分のような、硬い成分を含む結着樹脂を用いる場合には、結着樹脂を高温で軟らかくして混練することで、磁性体等の着色剤を均一に分散させやすい。

【0036】

このように、ポリエステル樹脂に極性の低いワックスを均一に分散させ易いのは低温混練であり、磁性体等の着色剤を均一に分散させ易いのは高温混練であるために、好ましい混練条件が全く異なるので、ポリエステル樹脂を使ったトナー粒子中に均一にワックスと磁性体等の着色剤を分散させることは非常に難しく、それぞれの材料の物性を考慮して組み合わせる必要がある。

【0037】

本発明者らは、ポリエステル樹脂に非極性ワックスと磁性体を均一に分散させるためには、ワックスの溶解度パラメーター（SP値）と、磁性体のゼータ電位から求められる等電点を管理することが重要であることを見出した。

【0038】

具体的には、ポリエステル樹脂に非極性ワックスと磁性体を均一に分散させるためには、SP値が9以下(好ましくは7～9)の炭化水素ワックスと、等電点がpH=5～9(好ましくは6～8)の範囲にある磁性体を組み合わせて使用することが好ましい。ポリエステル樹脂は分子構造に酸性基を多く有するために、ポリエステル樹脂中に存在する磁性体は、混練時に酸性環境に置かれる。等電点が上記範囲にある磁性体は、混練時に正のゼータ電位を持ち、ポリエステル樹脂の極性を局部的に弱める働きをするため、ポリエステル樹脂とワックスとの極性の差

が小さくなり、ワックスの分散性を大幅に向上させる働きをする。

【0039】

その結果、混練条件を磁性体の分散に有利な条件に設定することが可能になり、ワックスと磁性体の分散を高いレベルで両立させることができるので、トナー粒子表面に各トナー材料を均一に露出させることができ、端部オフセットやチャージアップ、放置後濃度薄を抑制するのに最適な濡れ性を持つトナーを得ることが可能になる。また、混練温度を磁性体の分散に有利な高い温度に設定できることで、アルミニウムの芳香族ヒドロキシカルボン酸化合物をトナー粒子に含有させた際に、混練による熱架橋反応が進みやすくなり、トナーに適正な量のTHF不溶分を持たせることも可能になる。

【0040】

トナーの製造法の一つとして、本発明においては、図2、図3及び図4に示したような機械式粉砕機を用いることが、粉体原料の粉砕処理及び表面処理を行うことができるので効率向上が図られ、好ましい。この粉砕機において、粉砕時の温度を調整し、結着樹脂の主成分としてポリエステル樹脂、SP値が9以下のワックス、等電点がpH=5～9の磁性体を用い、上記トナーのMI、THF不溶分量、GPCクロマトグラムを満足することで、トナーの表面状態をより精密に制御できる。

【0041】

以下、図2、図3及び図4に示した機械式粉砕機について説明する。図2は、本発明において使用される機械式粉砕機の一例の概略断面図を示しており、図3は図2におけるD-D'面での概略的断面図を示しており、図4は図2に示す回転子314の斜視図を示している。

【0042】

前記機械式粉砕機は、図2に示されているように、ケーシング313、ジャケット316、ディストリビュータ220、ケーシング313内において中心回転軸312に取り付けられた回転体からなり高速回転する表面に多数の溝が設けられている回転子314、回転子314の外周に一定間隔を保持して配置されている表面に多数の溝が設けられている固定子310、さらに、被処理原料を導入す

るための原料投入口 311、処理後の粉体を排出する為の原料排出口 302 とを有する。

【0043】

通常、粉碎原料を機械式粉碎機で粉碎する際には機械式粉碎機の渦巻き室 212 の温度 T_1 や後室 320 の温度 T_2 の温度を制御し、結着樹脂の T_g 以下で粉碎を行い、表面改質を行わない方法を選択している。しかし、本発明のトナーを得るために、排出口 302 の温度を結着樹脂の T_g から $-25 \sim -5^\circ\text{C}$ に設定し、実際の粉碎状態では結着樹脂の T_g から $-20 \sim \pm 0^\circ\text{C}$ の温度にすることで、トナー粒子表面に露出するもののうち、露出量が大きすぎるものは回転子や固定子表面に衝突した際の衝撃でトナー粒子内部に打ち込まれるように粉碎を行う。これにより、トナー表面での原材料の分布が均一となりやすく、本発明の特徴とする疎水特性をトナーに付与することができる。

【0044】

本発明のトナーは、 125°C 、 5 kg 荷重の MI が $0.1 \sim 10\text{ g}/10\text{ min}$ （好ましくは $0.1 \sim 5\text{ g}/10\text{ min}$ ）の範囲にあることが必要であり、この範囲にある場合、混練時の熔融物の粘度がワックスと磁性体を均一に分散させるのに適した状態になり、トナーの表面状態の制御が容易である上に、端部オフセット、高温オフセットに対しても優れた特性を示す。また、機械式粉碎機によるトナー粒子の表面処理も効果的に行われる為、トナーの濡れ性を制御しやすい。

【0045】

トナーの MI が $0.1\text{ g}/10\text{ min}$ より小さい場合、混練時の熔融物の粘度が高すぎて特に磁性体の分散が悪化しやすく、トナー中に均一に分散させにくい。また、粉碎条件を上記設定で行ってもトナー粒子が硬すぎてトナーの表面処理がされにくく、本発明の特徴とする疎水特性を得られないことがある。トナーの MI が $10\text{ g}/10\text{ min}$ より大きい場合には、混練時の熔融物の粘度が高すぎてワックスの分散が悪化したり、トナーの粘度が低すぎて高温オフセットが悪化することがある。さらに、端部オフセットが発生するような条件では高温オフセットも同時に発生してしまう傾向にあるので、 $10\text{ g}/10\text{ min}$ より大きい場

合では、上記疎水特性を満足していても端部オフセットの問題点を改善することができないことがある。

【 0 0 4 6 】

本発明のトナーは、テトラヒドロフラン（T H F）不溶分を結着樹脂基準で 5 ～ 4 0 質量％（好ましくは 1 0 ～ 3 0 質量％）含有する。また本発明のトナーは、トナーの T H F 可溶分をゲルパーミエーションクロマトグラフィー（G P C）により測定したクロマトグラムにおいて、分子量 3 0 0 0 ～ 2 万の領域にメインピークを有し、かつ、T H F 可溶分中に分子量が 1 万以下の成分を 5 0 質量％以上含有することが必要である。

【 0 0 4 7 】

なお、前記テトラヒドロフラン（T H F）不溶分とは、トナー粒子中に含まれる成分のうち、T H F に不溶な樹脂成分のことを言い、T H F に不溶な成分で樹脂成分に該当しないトナー材料としては、例えばワックス、荷電制御剤、磁性体や顔料等の着色剤や、無機微粉体等の外添剤が挙げられる。これらの成分のトナー中における含有量は、含有量の算出や、灰分の測定等によって求められ、前記の T H F 不溶分とは区別される。

【 0 0 4 8 】

本発明のトナーでは、5 ～ 4 0 質量％の T H F 不溶分と、T H F 可溶分中に分子量が 1 万以下の成分を 5 0 質量％以上含有するため、熔融粘度の高い高分子量成分と熔融粘度の低い低分子量成分を所定量含むことになり、混練時の温度変動に対するトナーの熔融粘度の変化が小さくなり、一定の混練シェアを混練物に与えることができるので、ワックスや磁性体等の原材料の分散性が向上し、トナーの疎水特性を制御しやすくする。その結果、端部オフセットやチャージアップの問題点を改善できる。また、このような結着樹脂は分子量分布が広いため、優れた定着性と高温オフセット性を両立させることも可能となる。

【 0 0 4 9 】

さらに本発明のトナーでは、メインピークのピークトップ分子量が 3 0 0 0 ～ 2 万の領域に存在することで、トナーの機械的な強度を強くすることができ、過粉碎が防止されるので、粉碎時のトナーの表面処理が適切に行われ、所望のトナ

一の疎水特性を得られる。

【0 0 5 0】

トナーの T H F 不溶分が 5 質量%より少ないと、混練時の熔融粘度が低くなりすぎ、ワックスの分散が悪化してトナーの疎水性を制御しにくくなったり、トナーの機械的強度が低下して、現像機内の負荷でトナーが劣化しやすくなり、現像耐久性が悪化することがある。トナーの T H F 不溶分が 4 0 質量%より多いと混練時の負荷が大きく、材料分散性が悪化して所望の疎水特性を得られなくなったり、現像性が悪化したり、定着性を阻害したりすることがある。

【0 0 5 1】

ピークトップ分子量が 3 0 0 0 より小さいと、トナーの機械的強度が低下し、過粉碎が起り易くなり、トナーのメタノール及び水の混合溶媒に対する濡れ性を制御しにくくなり、端部オフセットやチャージアップを防止できない上に、現像耐久性が低下することがある。ピークトップ分子量が 2 万より大きいと粉碎性が悪化し、所望の粒径のトナーが得られなくなったり、粉碎時の発熱量が大きくなりすぎてトナーの表面処理が適切に行われなくなることがある。また、混練時の熔融粘度が高くなって磁性体の分散が悪化したり、定着性が悪化することがある。

【0 0 5 2】

また、T H F 可溶分中に含まれる分子量が 1 万以下の成分の含有量が 5 0 質量%よりも小さいと、混練物の熔融粘度が高くなり、磁性体の分散が悪化してトナーの疎水性を制御できなくなることがある。

【0 0 5 3】

なお、トナーの M I、T H F 不溶分の含有量、G P C におけるメインピーク領域、及び T H F 可溶分の分子量が 1 万以下の成分の割合は、トナー粒子を構成する材料（例えば結着樹脂や荷電制御剤等）の種類や配合量、トナーの製造条件によって適宜調整される。

【0 0 5 4】

本発明のトナーは、T H F 可溶分の重量平均分子量（M_w）が 2 0 万（好ましくは 5 0 万）以上であることが、トナーの機械的強度を高め、現像耐久性を向上

させる上で好ましい。

【0055】

さらに本発明のトナーは、THF可溶分をGPCにより測定したクロマトグラムにおいて、重量平均分子量 (M_w) と数平均分子量 (M_n) との比、 M_w/M_n が20以上 (好ましくは50以上)、さらに好ましくはz平均分子量 (M_z) と重量平均分子量 (M_w) の比、 M_z/M_w が30以上 (より好ましくは50以上) であることが、より優れた定着性と高温オフセット性を得る上で好ましい。なお、前記各種平均分子量は、結着樹脂の重合度の調整や、使用するトナー材料の種類や配合量等によって適宜調整される。

【0056】

本発明のトナーは、ポリエステル樹脂を主成分として含む結着樹脂、ワックス及び着色剤を少なくとも含有する。

【0057】

本発明で用いられるポリエステル樹脂は、THF可溶分のメインピーク分子量が3000～2万であり、THF不溶分を0乃至3質量%含有する低分子量ポリエステル成分と、THF不溶分を10～60質量%含有する架橋ポリエステル成分とを含有し、かつ架橋ポリエステル成分と低分子量ポリエステル成分の質量の比が10：90～90：10であることが好ましい。前記質量の比は、30：70～70：30であることがより好ましく、40：60～60：40であることがさらに好ましい。

【0058】

このような比率で低分子量ポリエステル成分と架橋ポリエステル成分を混合することで、単一ポリエステル成分では達成の難しい分子量分布やTHF不溶分量を容易に得ることが可能となるので、ワックスや磁性体の分散をより制御し易くなり、疎水特性、定着性、高温オフセット性、現像性のバランスを取りやすくなる。これよりも低分子量ポリエステルの比率が多くなると、ワックスの分散性が悪化して所望の疎水特性が得られなくなったり、耐高温オフセット性や現像耐久性が悪化する可能性があり、少なくなると低温定着性が悪化したり、磁性体の分散が悪化する可能性がある。

【0059】

さらには、架橋ポリエステル成分は、そのモノマー成分として、三価以上の多価カルボン酸と三価以上の多価アルコールを含有していることが好ましい。

【0060】

三価以上の多価カルボン酸や多価アルコールは、主にポリエステルに架橋成分を持たせる為に使われるが、これらの成分を用いることは、両方を使用して架橋成分を生成させることで酸価と水酸基価のバランスがとりやすく、トナーの濡れ性を制御しやすく、端部オフセットやチャージアップの問題点を改善しやすい。

【0061】

さらに本発明では、三価以上の多価アルコールがノボラック型フェノール樹脂のオキシアルキレンエーテルであり、三価以上の多価カルボン酸はトリメリット酸であることが、定着性を悪化させずに高温オフセット性を高める上で好ましい。ノボラック型フェノール樹脂のオキシアルキレンエーテルを用いると、分子量が非常に大きくて架橋点と架橋点の間が長い（架橋点間分子量が大きくなり）、熱による分子運動の起こり易いフレキシブルな架橋体が生成される。このような架橋成分は低分子ポリエステル成分を分子内に取り込みやすく熱による軟化を起こしやすい。さらに分子量が非常に大きいので必要以上に粘度が低くならない。したがって、定着性を阻害せずに高温オフセット性を高める上でより好ましい。

【0062】

また、三価以上の多価カルボン酸としてトリメリット酸を用いると、アルミニウムの芳香族ヒドロキシカルボン酸化合物を含有させた際に、混練時の熱により熱架橋反応が起こりやすく、混練時の剪断により減少するトナーのTHF不溶分を補填することが可能になるので好ましい。

【0063】

本発明で用いられるポリエステル樹脂は、酸価が5～40mg KOH/g、水酸基価が10～50mg KOH/gであることが好ましい。酸価が5mg KOH/g未満であったり、水酸基価が10mg KOH/g未満であったりする場合には、トナーがメタノール及び水の混合溶媒に対して濡れ難くなり、疎水化度が高くなりやすく、端部オフセットやチャージアップが悪化する場合がある。酸価が

40 mg KOH/g より大きかったり、水酸基価が 50 mg KOH/g より大きかったりする場合には、トナーの疎水化度が低くなりやすく、高温高湿環境に放置後の画像濃度の低下が大きくなる可能性がある。また、前記酸価が高すぎると、磁性体の等電点を制御してもポリエステル樹脂の極性を弱める働きが十分でなくなり、ワックス分散を改良する効果が得られにくくなる。

【0064】

本発明で用いられる架橋ポリエステル成分は、190℃、10 kg 荷重での MI が 0.1~10 g/10 min (好ましくは 0.1~5 g/10 min、さらに好ましくは 0.3~3 g/10 min) であることが、現像性、定着性、高温オフセット、端部オフセットを高いレベルで満足する上で好ましい。

【0065】

前記架橋ポリエステル成分の MI が 0.1 g/10 min より小さい場合、架橋ポリエステル成分の熔融粘度が高すぎて、低分子量ポリエステル成分との粘度差が大きくなり、トナー化時の熔融混練で架橋ポリエステル成分と低分子量ポリエステル成分を均一に混合することが難しくなる。その結果、トナー粒子ごとの架橋ポリエステル成分と低分子量ポリエステル成分比率や、ワックスや磁性体等の原材料の分散状態が不均一になり易く、トナー粒子毎のメタノール及び水の混合溶媒に対する濡れ性のばらつきが大きくなり、透過率が 80% のときと 10% のときのメタノール濃度が 45~65 体積% になるように制御することが難しくなる。その結果、濡れ性の不均一なトナー粒子が得られ易く、チャージアップや端部オフセットが悪化したり、定着性が悪化する場合がある。前記架橋ポリエステル成分の MI が 10 g/10 min より大きい場合には、高温オフセットが悪化したり、混練時の熔融粘度が低くなりすぎてワックスの分散が悪化する場合がある。

【0066】

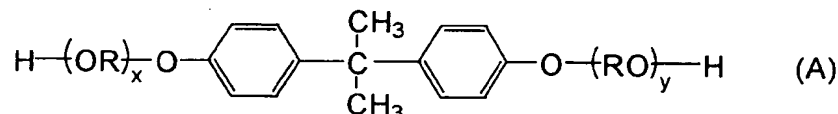
本発明に用いられるポリエステル樹脂を構成するモノマー成分を以下に示す。

二価のアルコール成分としては、例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、2,3-ブタンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1,5-ペンタンジ

オール、1, 6-ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール、2-エチル-1, 3-ヘキサンジオール、水素化ビスフェノールA、下記(A)式で表されるビスフェノール及びその誘導体；及び下記(B)式で示されるジオール類等が挙げられる。

【0067】

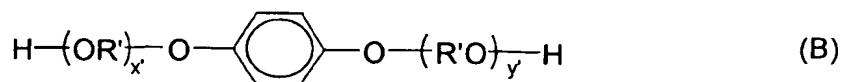
【化1】



(式中Rはエチレン基又はプロピレン基であり、x、yはそれぞれ0以上の整数であり、かつx+yの平均値は0~10である。)

【0068】

【化2】



(式中、R' は $-\text{CH}_2\text{CH}_3-$ 又は $-\text{CH}_3-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 又は $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ であり、
x'、y' は0以上の整数であり、かつx' + y' の平均値は0~10である。)

【0069】

二価の酸成分としては、例えばフタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸、無水フタル酸等のベンゼンジカルボン酸類又はその無水物、低級アルキルエステル；こはく酸、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸等のアルキルジカルボン酸類又はその無水物、低級アルキルエステル；n-ドデセニルコハク酸、n-ドデシルコハク酸等のアルケニルコハク酸類もしくはアルキルコハク酸類、又はその無水物、低級アルキルエステル；フマル酸、マレイン酸、シトラコン酸、イタコン酸等の不飽和ジカルボン酸類又はその無水物、低級アルキルエステル；等のジカルボン酸類及びその誘導体等が挙げられる。

【0070】

また本発明では、前述したように、架橋成分として働く三価以上のアルコール

成分と三価以上の酸成分を併用することが好ましいが、三価以上の多価アルコール成分としては、例えばソルビトール、1, 2, 3, 6-ヘキサントール、1, 4-ソルビタン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、トリペンタエリスリトール、1, 2, 4-ブタントリオール、1, 2, 5-ペンタントリオール、グリセロール、2-メチルプロパントリオール、2-メチル-1, 2, 4-ブタントリオール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、1, 3, 5-トリヒドロキシベンゼン等が挙げられる。特に好ましい三価以上の多価アルコール成分として、ノボラック型フェノール樹脂のオキシアルキレンエーテルが挙げられる。

【0071】

ノボラック型フェノール樹脂のオキシアルキレンエーテルは、ノボラック型フェノール樹脂と、分子中1個のエポキシ環を有する化合物とがエーテル結合した構造を有する。

【0072】

前記ノボラック型フェノール樹脂としては、例えばエンサイクロペディア・オブ・ポリマーサイエンス・アンド・テクノロジー（インターサイエンス・パブリッシャーズ）第10巻1頁のフェノリック・レジンの項に記載されるように、塩酸、リン酸、硫酸等の無機酸又はパラトルエンスルホン酸、シュウ酸等の有機酸又は酢酸亜鉛等の金属塩を触媒としてフェノール類とアルデヒド類からの重縮合により製造されるものが挙げられる。

【0073】

前記フェノール類としては、フェノールや炭素数1～35の炭化水素基及び／又はハロゲン基を1個以上置換基として有する置換フェノールが挙げられる。置換フェノールの具体例としては、クレゾール（オルソ体、メタ体もしくはパラ体）、エチルフェノール、ノニルフェノール、オクチルフェノール、フェニルフェノール、スチレン化フェノール、イソプロペニルフェノール、3-クロルフェノール、3-ブロムフェノール、3, 5-キシレノール、2, 4-キシレノール、2, 6-キシレノール、3, 5-ジクロルフェノール、2, 4-ジクロルフェノール、3-クロル-5-メチルフェノール、ジクロルキシレノール、ジブロムキ

シレノール、2, 4, 5-トリクロルフェノール、6-フェニル-2-クロルフェノール等が挙げられる。フェノール類は二種以上併用してもよい。

【0074】

これらの中ではフェノール及び炭化水素基で置換された置換フェノールが好ましく、その中でも特にフェノール、クレゾール、*t*-ブチルフェノール及びノニルフェノールが好ましい。フェノールとクレゾールは価格及びトナーの耐オフセット性を付与する点で好ましく、*t*-ブチルフェノール及びノニルフェノールに代表される、炭化水素基で置換された置換フェノールはトナーの帯電量の温度依存性を小さくする点で好ましい。

【0075】

前記アルデヒド類としては、例えばホルマリン（各種濃度のホルムアルデヒド溶液）、パラホルムアルデヒド、トリオキサン、ヘキサメチレンテトラミン等が挙げられる。

【0076】

ノボラック型フェノール樹脂中のフェノール類の数平均の核体数は通常3～60、好ましくは3～20、さらに好ましくは4～15である。また軟化点（JISK2531；環球法）は、通常40～180℃、好ましくは40～150℃、さらに好ましくは50～130℃である。軟化点が40℃未満では常温でブロッキングし取り扱いが困難となる。また軟化点が180℃を超えるとポリエステル樹脂の製造過程でゲル化を引き起こすことがあり好ましくない。

【0077】

前記分子中1個のエポキシ環を有する化合物の具体例としては、例えばエチレンオキサイド（EO）、1, 2-プロピレンオキサイド（PO）、1, 2-ブチレンオキサイド、2, 3-ブチレンオキサイド、スチレンオキサイド、エピクロルヒドリン等を挙げることができる。また炭素数1～20の脂肪族一価アルコールもしくは一価フェノールのグリシジルエーテルも使用できる。これらの中ではEO及び／又はPOが好ましい。

【0078】

ノボラック型フェノール樹脂1モルに対する、分子中1個のエポキシ環を有す

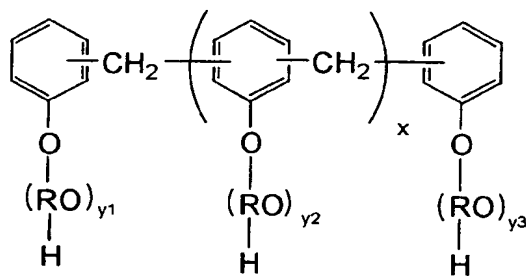
る化合物の付加モル数は通常 1～30 モル、好ましくは 2～15 モル、さらに好ましくは 2.5～10 モルであり、またノボラック型フェノール樹脂中のフェノール性水酸基 1 個に対する分子中 1 個のエポキシ環を有する化合物の平均付加モル数は通常 0.1～10 モル、好ましくは 0.1～4 モル、さらに好ましくは 0.2～2 モルである。

【0079】

本発明で特に好ましく用いられるノボラック型フェノール樹脂のオキシアルキレンエーテルの構造を例示する。

【0080】

【化3】



(式中 R はエチレン基又はプロピレン基であり、x は 0 以上の数であり、y₁～y₃ は 0 以上の同一又は異なった数である。)

【0081】

ノボラック型フェノール樹脂のオキシアルキレンエーテルの数平均分子量は通常 300～10000、好ましくは 350～5000、さらに好ましくは 450～3000 である。数平均分子量が 300 未満ではトナーの耐オフセット性が不十分となることがあり、10000 を超えるとポリエステル樹脂の製造過程でゲル化を引き起こすことがあり好ましくない。

【0082】

ノボラック型フェノール樹脂のオキシアルキレンエーテルの水酸基価（アルコール性及びフェノール性水酸基の合計）は通常 10～550 mg KOH/g、好ましくは 50～500 mg KOH/g、さらに好ましくは 100～450 mg KOH/g である。また、水酸基価のうち、フェノール性水酸基価は通常 0～500 mg KOH/g、好ましくは 0～350 mg KOH/g、さらに好ましくは 5

～250mg KOH/gである。

【0083】

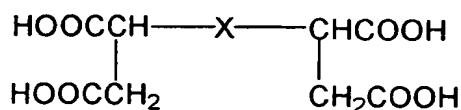
ノボラック型フェノール樹脂のオキシアルキレンエーテルの製法を例示すると、必要により触媒（塩基性触媒又は酸性触媒）の存在下、ノボラック型フェノール樹脂に、分子中1個のエポキシ環を有する化合物を付加反応させることにより得られる。反応温度は通常20～250℃、好ましくは70～200℃であり、常圧下、又は加圧下、さらには減圧下においても行うことができる。また反応は溶媒（例えばキシレン、ジメチルホルムアミド等）あるいは他の二価アルコール類及び／又は他の三価以上のアルコール類の存在下で行うこともできる。

【0084】

また、本発明に用いられるポリエステル樹脂を構成するモノマー成分としての三価以上の多価カルボン酸成分としては、例えばピロメリット酸、1, 2, 4-ベンゼントリカルボン酸、1, 2, 5-ベンゼントリカルボン酸、2, 5, 7-ナフタレントリカルボン酸、1, 2, 4-ナフタレントリカルボン酸、1, 2, 4-ブタントリカルボン酸、1, 2, 5-ヘキサントリカルボン酸、1, 3-ジカルボキシル-2-メチル-2-メチレンカルボキシプロパン、テトラ（メチレンカルボキシル）メタン、1, 2, 7, 8-オクタンテトラカルボン酸、エンポール三量体酸、及びこれらの無水物、低級アルキルエステル；下記式で表されるテトラカルボン酸等、及びこれらの無水物、低級アルキルエステル等の多価カルボン酸類及びその誘導体が挙げられる。なかでも、1, 2, 4-ベンゼントリカルボン酸、1, 2, 5-ベンゼントリカルボン酸及びこれらの無水物、低級アルキルエステルが好ましい。

【0085】

【化4】



（式中Xは、炭素数3以上の側鎖を1個以上有する炭素数5～30のアルキレン基又はアルケニレン基を表す。）

【0086】

本発明に用いられるポリエステル樹脂中の成分割合については、アルコール成分としては、好ましくは40～60mol%であり、より好ましくは45～55mol%である。また酸成分としては、好ましくは60～40mol%であり、より好ましくは55～45mol%である。また三価以上の多価の成分は、総量で全成分中の5～60mol%であることが好ましい。

【0087】

前記ポリエステル樹脂は、通常一般に知られている縮重合によって得られる。ポリエステル樹脂の重合反応は、通常触媒の存在下で150～300℃、好ましくは170～280℃程度の温度条件下で行われる。また反応は常圧下、減圧下、もしくは加圧下で行うことができるが、所定の反応率（例えば30～90%程度）に到達後は反応系を200mmHg以下、好ましくは25mmHg以下、さらに好ましくは10mmHg以下に減圧し、反応を行うことが望ましい。

【0088】

上記触媒としては、通常ポリエステル化に用いられる触媒、例えばスズ、チタン、アンチモン、マンガン、ニッケル、亜鉛、鉛、鉄、マグネシウム、カルシウム、ゲルマニウム等の金属；及びこれら金属含有化合物（ジブチルスズオキシド、オルソジブチルチタネート、テトラブチルチタネート、酢酸亜鉛、酢酸鉛、酢酸コバルト、酢酸ナトリウム、三酸化アンチモン等）が挙げられる。反応物の性質（例えば酸価、軟化点等）が所定の値に到達した時点、あるいは反応機の攪拌トルク又は攪拌動力が所定の値に到達した時点で反応を停止させることによって本発明のポリエステル樹脂を得ることができる。

【0089】

さらに本発明のトナーは、着色剤を含有する。本発明には、トナーの種類に応じて様々な種類の公知の着色剤を用いることができる。本発明のトナーは、磁性体を結着樹脂100質量部に対して30～200質量部（好ましくは50～150質量部）含有する、磁性トナーであることが好ましい。この場合、磁性体は着色剤の役割をかねることもできる。磁性体をトナー粒子中に均一に分散し、トナー表面に適度に磁性体を露出させることで、トナーの帯電を安定化させることができ、特にチャージアップ抑制に効果がある。

【0090】

本発明で特に好ましく用いられる磁性体として、ゼータ電位から求められる等電点が $pH = 5 \sim 9$ （好ましくは $6 \sim 8$ ）の範囲にあるものが挙げられる。磁性体の等電点がこの範囲にあると、酸性領域での磁性体のゼータ電位がプラスの値を示すので、酸価を有するポリエステル樹脂と熔融混合されると、混練物中において磁性体はプラスの電位を持ち易い。その結果、磁性体の近傍に存在するポリエステル樹脂の極性が局所的に弱められ、ポリエステル樹脂との極性の差の大きなワックスであっても分散しやすくなり、また混練条件を磁性体分散に有利な条件に設定することができる。

【0091】

等電点が $pH = 5$ より小さいと、酸性領域での磁性体のゼータ電位が小さくなったり、マイナスになったりして、ポリエステル樹脂の極性を弱める働きが少なくなつて、ワックスの分散が悪化する場合がある。等電点が $pH = 9$ より大きいと磁性体の吸湿性が高くなり、トナーの疎水性が低くなつたり、高湿環境に放置後の濃度低下が大きくなつたりする場合がある。

【0092】

磁性体の等電点はゼータ電位より求められる。ゼータ電位は例えば DT-1200（ディスパージョンテクノロジー社製）で測定できる。磁性体を $0.01M$ KNO_3 溶液に $5wt\%$ の濃度で分散させて、ゼータ電位の pH 変化のグラフを描き、グラフより等電点を算出する。なお、等電点とは、ゼータ電位が 0 になるときの pH の値である。

【0093】

本発明に用いられる磁性体としては、マグネタイト、マグヘマイト、フェライト等の酸化鉄；鉄、コバルト、ニッケルのような金属あるいはこれらの金属とアルミニウム、コバルト、銅、鉛、マグネシウム、マンガン、セレン、チタン、タングステン、バナジウムのような金属の合金及びその混合物が用いられ、その磁性体表面あるいは内部に非鉄元素を含有するものが好ましい。

【0094】

本発明に用いられる磁性体には、異種元素を含有するマグネタイト、マグヘマ

イト、フェライト等の磁性酸化鉄及びその混合物が好ましく用いられる。中でもリチウム、ベリリウム、ボロン、マグネシウム、アルミニウム、シリコン、リン、ゲルマニウム、チタン、ジルコニウム、錫、鉛、亜鉛、カルシウム、バリウム、スカンジウム、バナジウム、クロム、マンガン、コバルト、銅、ニッケル、ガリウム、カドミウム、インジウム、銀、パラジウム、金、水銀、白金、タンゲステン、モリブデン、ニオブ、オスミウム、ストロンチウム、イットリウム、テクネチウム、ルテニウム、ロジウム、ビスマスから選ばれる少なくとも一つ以上の元素を含有する磁性酸化鉄であることが好ましい。特にリチウム、ベリリウム、ボロン、マグネシウム、アルミニウム、シリコン、リン、ゲルマニウム、ジルコニウム、錫、第4周期の遷移金属元素が好ましい元素である。これらの元素は酸化鉄結晶格子の中に取り込まれても良いし、酸化物として酸化鉄中に取り込まれても良いし、表面に酸化物あるいは水酸化物として存在しても良い。また、酸化物として含有されているのが好ましい形態である。

【0095】

特に、磁性酸化鉄表面にマグネシウム、銅、亜鉛、チタンの四種のうちから選ばれるいずれか一種以上の元素と、シリコンとが存在しているものが好ましく、さらにはこのような磁性酸化鉄の最表面にアルミニウム元素が存在しているものが磁性体のゼータ電位を制御する上で好ましい。

【0096】

磁性酸化鉄の等電点は、pHなどの製造条件、添加金属元素の量、添加金属元素の磁性酸化鉄表面への露出具合など、磁性酸化鉄表面の組成や表面状態で調製できる。

【0097】

本発明に用いられる磁性酸化鉄は、シリコン元素を含む適当な塩、及び、マグネシウム、銅、亜鉛、チタンの四種のうちから選ばれるいずれか一種以上の元素を含む適当な塩を用い、通常の磁性酸化鉄を製造する際に反応系内のpHを適切に調整することで製造することが可能である。元素として亜鉛を用いる場合を例に、本発明に使用される磁性酸化鉄の製造法について以下に説明する。

【0098】

本発明に係る磁性酸化鉄は、第一鉄塩水溶液に所定量のZnの金属塩及びケイ酸塩等を添加した後に、鉄成分に対して当量以上の水酸化ナトリウムの如きアルカリを加え、水酸化第一鉄を含む水溶液を調製する。調製した水溶液のpHをpH7以上（好ましくはpH8乃至10）に維持しながら空気を吹き込み、水溶液を70℃以上に加温しながら水酸化第一鉄の酸化反応を行い、磁性酸化鉄粒子の芯となる種晶をまず生成する。

【0099】

次に、種晶を含むスラリー状の液に、前に加えたアルカリの添加量を基準として第1当量の硫酸第一鉄を含む水溶液を加える。その後、液のpHを6乃至10に維持しながら空気を吹き込みながら水酸化第一鉄の反応を進め、種晶を芯にして磁性酸化鉄粒子を成長させる。このとき、酸化反応の進行をpHの調整と組み合わせ段階を追って進行させることで、例えば、反応初期はpHを9から10に、反応中期にはpHを8～9に、そして反応後期にはpHを6～8にというように、酸化反応をpHにより段階的に進行させていくことで、磁性酸化鉄の表面の組成比をコントロールすることができ、磁性酸化鉄の等電点を制御しやすい。また、酸化反応がすすむにつれて液のpHは酸性側に移行していくが、液のpHは6未満にしない方が好ましい。

【0100】

次いで、アルミニウム元素を最表面に存在させる為に、アルミ水酸化物で処理する場合は、該ケイ素元素を含有する磁性酸化鉄粒子が生成しているアルカリ性懸濁液中に水可溶性アルミニウム塩を生成粒子に対してアルミ元素換算で0.01～2.0重量%になるように添加した後、pHを6～8の範囲に調整して、磁性酸化鉄表面にアルミ水酸化物として析出させる。次いで口過、水洗、乾燥、解砕することにより、アルミ水酸化物を有する磁性酸化鉄を得る。更に、平滑度、比表面積を好ましい範囲に調整する方法として、ミックスマラー又はらいかい機等を用いて圧縮、せん断及びへらなですることが好ましい。

【0101】

添加される鉄以外の金属塩としては、例えば硫酸塩、硝酸塩、塩化物が挙げられる。また、添加されるケイ酸塩としては、例えばケイ酸ナトリウム及びケイ酸

カリウムが挙げられる。

【0102】

第一鉄塩としては、一般的に硫酸法チタン製造に副生する硫酸鉄、銅板の表面洗浄に伴って副生する硫酸鉄を利用することが可能であり、さらに塩化鉄等も利用することが可能である。

【0103】

水溶液法による磁性酸化鉄の製造方法では、一般に反応時の粘度の上昇を防ぐこと、及び、硫酸鉄の溶解度から、鉄の塩は、鉄濃度にして0.5乃至2mol／リットル程度で用いられる。なお硫酸鉄の濃度は、一般に薄いほど製品の粒度が細くなる傾向を有する。反応に際しては、空気量が多い程、そして反応温度が低いほど微粒化しやすい。

【0104】

また、場合により、本発明のトナーに用いられる磁性体は、シランカップリング剤、チタンカップリング剤、チタネート、アミノシラン等で処理しても良い。

【0105】

前述した磁性体以外で本発明のトナーに使用し得る着色剤としては、任意の適当な顔料又は染料が挙げられる。トナーの着色剤としては、例えば顔料としてカーボンブラック、アニリンブラック、アセチレンブラック、ナフトールイエロー、ハンザイエロー、ローダミンレーキ、アリザリンレーキ、ベンガラ、フタロシアニンブルー、インダンスレンブルー等がある。

【0106】

これらの着色剤は、定着画像の光学濃度を維持するのに必要十分な量が用いられ、結着樹脂100質量部に対し0.1～20質量部、好ましくは0.2～10質量部の添加量が良い。また同様の目的で、さらに染料が用いられる。例えばアゾ系染料、アントラキノン系染料、キサンテン系染料、メチン系染料があり、結着樹脂100質量部に対し0.1～20質量部、好ましくは0.3～10質量部の添加量が良い。

【0107】

本発明において、トナーには、帯電性をより安定させるために、荷電制御剤と

して金属化合物を結着樹脂 100 質量部に対し、0.1～10 質量部トナー粒子中に配合（内添）、またはトナー粒子と混合（外添）することが好ましい。荷電制御剤によって、現像システムに応じた最適な荷電量コントロールが容易に可能となる。

【0108】

トナーを負荷電性に制御するものとしては、例えば、有機金属化合物、キレート化合物が有効であり、モノアゾ金属化合物、アセチルアセトン金属化合物、芳香族ヒドロキシカルボン酸、芳香族ダイカルボン酸系の金属化合物が挙げられる。他には、芳香族ヒドロキシカルボン酸、芳香族モノカルボン酸、芳香族ポリカルボン酸、及びそれらの金属塩、それらの無水物、それらのエステル類、ビスフェノールのごときフェノール誘導体類が挙げられる。

【0109】

本発明のトナーには、必要に応じて正荷電性の荷電制御剤を用いることができる。トナーを正荷電性に制御するものとしては、例えばニグロシン及び脂肪酸金属塩等による変成物；トリブチルベンジルアンモニウム-1-ヒドロキシ-4-ナフトスルホン酸塩、テトラブチルアンモニウムテトラフルオロボレート等の四級アンモニウム塩、及びこれらの類似体であるホスホニウム塩等のオニウム塩及びこれらのレーキ顔料、トリフェニルメタン染料及びこれらのレーキ顔料（レーキ化剤としては、りんタンゲステン酸、りんモリブデン酸、りんタンゲステンモリブデン酸、タンニン酸、ラウリン酸、没食子酸、フェリシアン化物、フェロシアン化物等）、高級脂肪酸の金属塩；ジブチルスズオキサイド、ジオクチルスズオキサイド、ジシクロヘキシルスズオキサイド等のジオルガノスズオキサイド；ジブチルスズボレート、ジオクチルスズボレート、ジシクロヘキシルスズボレート等のジオルガノスズボレート類；グアニジン化合物、イミダゾール化合物等が挙げられる。これらは単独で或いは二種類以上組み合わせて用いることができる。

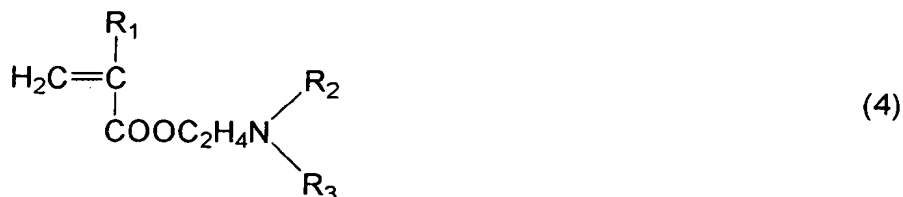
【0110】

これらの中でも、トリフェニルメタン化合物、カウンターイオンがハロゲンでない四級アンモニウム塩が好ましく用いられる。また、下記一般式（4）で表さ

れるモノマーの単重合体；前述したスチレン、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステルの如き重合性モノマーとの共重合体を正荷電性制御剤として用いることができる。この場合これらの荷電制御剤は、結着樹脂（の全部又は一部）を構成し得る。

【0111】

【化5】



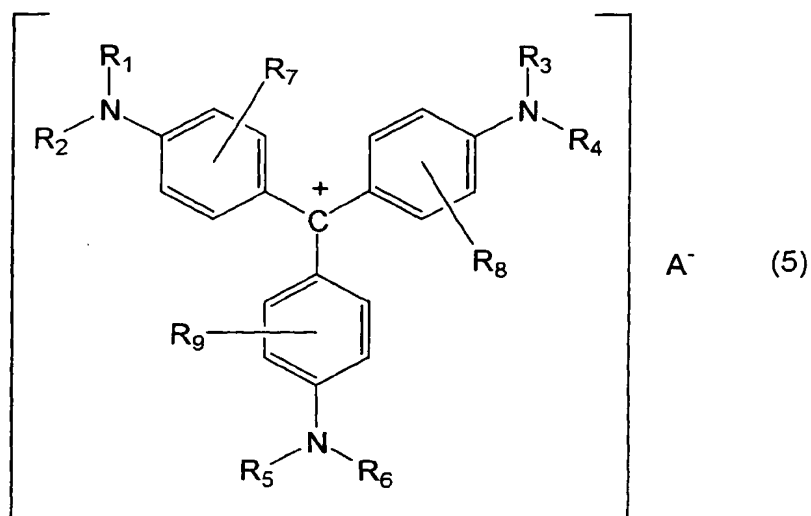
（式中、 R_1 はH又は CH_3 を示し、 R_2 及び R_3 は置換又は未置換のアルキル基（好ましくはC1～C4）を示す。）

【0112】

特に下記一般式（5）で表される化合物が本発明の構成においては好ましい。

【0113】

【化6】



(式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 及び R_6 は、各々互いに同一でも異なっても良い水素原子、置換もしくは未置換のアルキル基、及び置換もしくは未置換のアリール基の一種又は二種以上を表し、 R_7 、 R_8 及び R_9 は、各々互いに同一でも異なっても良い水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、及びアルコキシ基の一種又は二種以上を表し、 A^- は、硫酸イオン、硝酸イオン、ほう酸イオン、りん酸イオン、水酸イオン、有機硫酸イオン、有機スルホン酸イオン、有機りん酸イオン、カルボン酸イオン、有機ほう酸イオン又はテトラフルオロボレートから選択される陰イオンを示す。)

【0114】

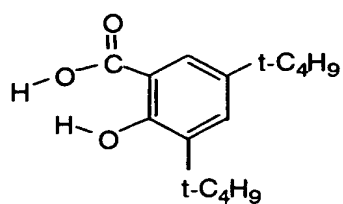
上述した荷電制御剤は微粒子状として用いることが好ましい。

本発明では、混練時にポリエステル樹脂中の多価カルボン酸との間で架橋反応が起こり、THF不溶分を生成させることのできるアルミニウムの芳香族ヒドロキシカルボン酸化合物と、長期にわたる耐久において帯電性が安定しており、チャージアップや高湿環境に放置後の濃度低下に効果のある、モノアゾ鉄化合物とを併用して使用することが好ましい。

本発明で好ましく用いられるヒドロキシカルボン酸及びアゾ化合物の例を下記に示す。

【0115】

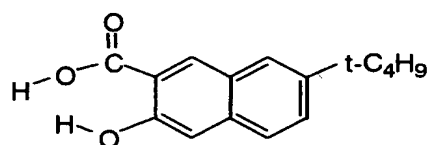
【化7】



(I)

【0116】

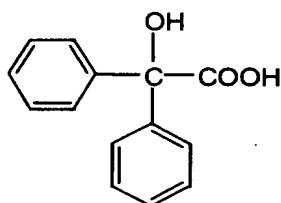
【化8】



(II)

【0117】

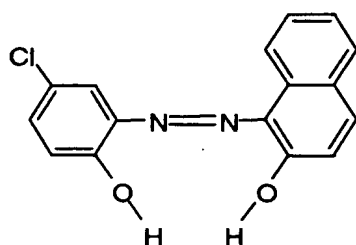
【化9】



(III)

【0118】

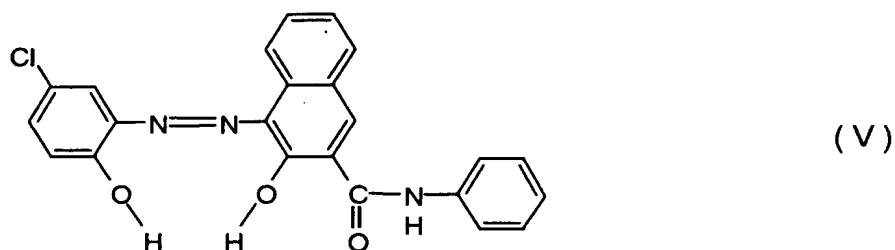
【化10】



(IV)

【0119】

【化 1 1】

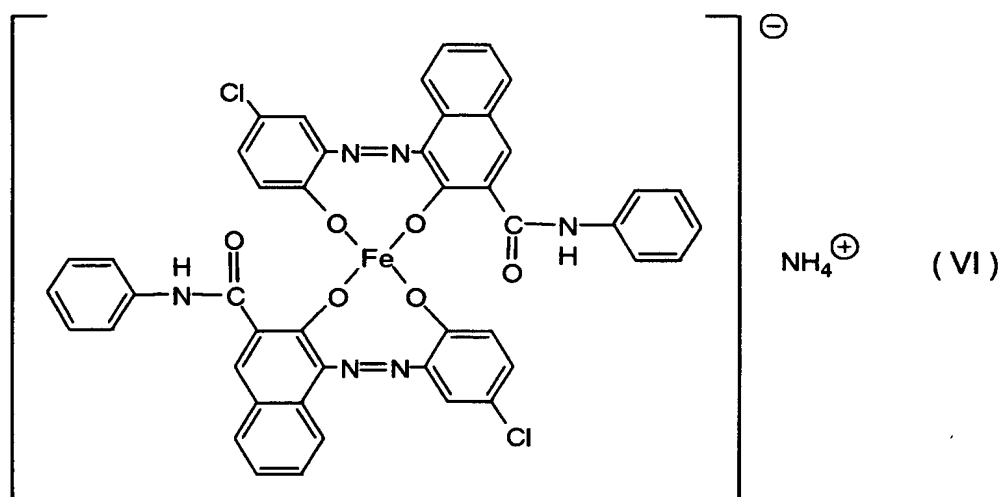


【0 1 2 0】

さらに上記ヒドロキシカルボン酸及びアゾ化合物を用いた具体的金属化合物の例を下記に示す。

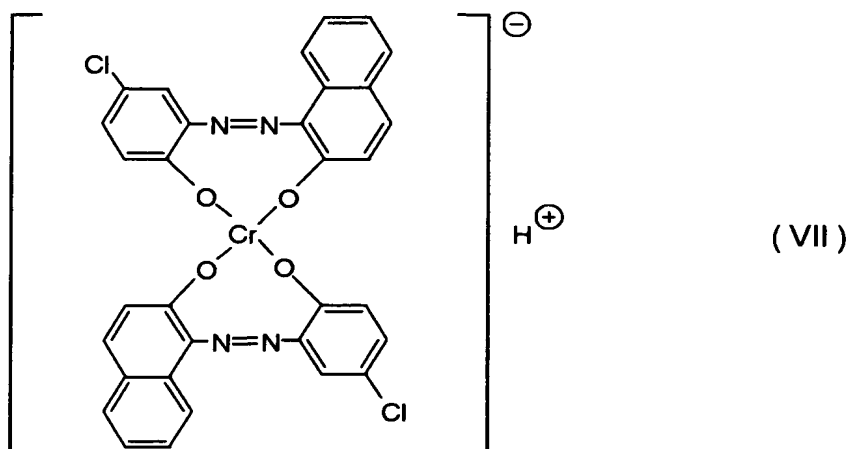
【0 1 2 1】

【化 1 2】



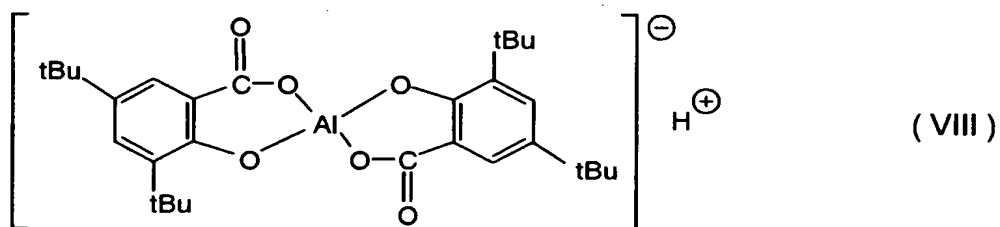
【0 1 2 2】

【化 1 3】



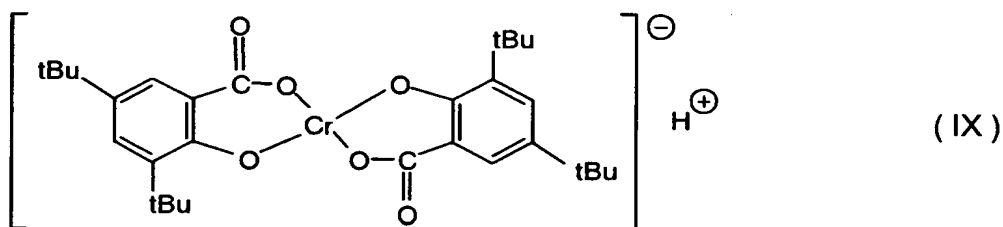
【 0 1 2 3 】

【化 1 4】



【 0 1 2 4 】

【化 1 5】



【 0 1 2 5 】

本発明のトナーは、ワックス成分を含有する。本発明で用いられるワックスは、DSC（示差走査熱量計）で測定される昇温時の吸熱ピークにおいて最大吸熱ピークのピークトップ温度が70～120℃（好ましくは90～110℃）であることが良い。

【0126】

本発明に用いられるワックスには、例えば低分子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピレン、ポリオレフィン共重合物、ポリオレフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス、パラフィンワックス、フィッシュアトロプシュワックスの如き脂肪族炭化水素系ワックス；酸化ポリエチレンワックスの如き脂肪族炭化水素系ワックスの酸化物；又は、それらのブロック共重合物；キャンデリラワックス、カルナバワックス、木ろう、ホホバろうの如き植物系ワックス；みつろう、ラノリン、鯨ろうの如き動物系ワックス；オゾケライト、セレシン、ペトロラクタムの如き鉱物系ワックス；モンタン酸エステルワックス、カスターワックスの如き脂肪族エステルを主成分とするワックス類；脱酸カルナバワックスの如き脂肪族エステルを一部又は全部を脱酸化したものが挙げられる。

【0127】

さらに、パルミチン酸、ステアリン酸、モンタン酸、或いはさらに長鎖のアルキル基を有する長鎖アルキルカルボン酸類の如き飽和直鎖脂肪酸；ブラシジン酸、エレオステアリン酸、バリナリン酸の如き不飽和脂肪酸；ステアリルアルコール、エイコシルアルコール、ベヘニルアルコール、カウナビルアルコール、セリルアルコール、メリシルアルコール、或いはさらに長鎖のアルキル基を有するアルキルアルコールの如き飽和アルコール；ソルビトールの如き多価アルコール；リノール酸アミド、オレイン酸アミド、ラウリン酸アミドの如き脂肪族アミド；メチレンビスステアリン酸アミド、エチレンビスカプリン酸アミド、エチレンビスラウリン酸アミド、ヘキサメチレンビスステアリン酸アミドの如き飽和脂肪族ビスアミド；エチレンビスオレイン酸アミド、ヘキサメチレンビスオレイン酸アミド、N, N' - ジオレイルアジピン酸アミド、N, N' - ジオレイルセバシン酸アミドの如き不飽和脂肪酸アミド類；m-キシレンビスステアリン酸アミド、N, N' - ジステアリルイソフタル酸アミドの如き芳香族系ビスアミド；ステアリン酸カルシウム、ラウリン酸カルシウム、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸マグネシウムの如き脂肪族金属塩（一般に金属石けんといわれているもの）；脂肪族炭化水素系ワックスにスチレンやアクリル酸の如きビニル系モノマーを用いてグラフト化させたワックス；ベヘニン酸モノグリセリドの如き脂肪酸と多価アル

コールの部分エステル化物；植物性油脂を水素添加することによって得られるヒドロキシル基を有するメチルエステル化合物が挙げられる。

【0128】

また、これらのワックスを、プレス発汗法、溶剤法、再結晶法、真空蒸留法、超臨界ガス抽出法又は融液晶析法を用いて分子量分布をシャープにしたものや低分子量固形脂肪酸、低分子量固形アルコール、低分子量固形化合物、その他の不純物を除去したものも好ましい。

【0129】

中でも好ましく用いられるワックスとしては、溶解度パラメーター（SP値）が9以下（好ましくは7～9）の極性基を持たないワックスがある。SP値が9以下のワックスは、ポリエステル樹脂との極性の差が非常に大きく、相分離しやすい為、定着時の熱でトナーが熔融した際に素早くトナー粒子表面に染み出し、端部オフセットの抑止や定着性の改良に効果を発揮する。SP値が7未満であると、磁性体の等電点を制御してもワックスの分散が悪化してしまう場合がある。SP値が9より大きいと樹脂との極性差が小さくなり、ワックスが相分離し難くなり、端部オフセットや定着性を改良できなかったり、高温オフセットが悪化したりすることがある。

【0130】

好ましく用いられるワックスとしては、例えば低分子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピレンなどのポリオレフィンワックス、パラフィンワックス、フィッシュアトロプシュワックスがあり、特に好ましくは低分子量ポリエチレンワックス、フィッシュアトロプシュワックスが挙げられる。

【0131】

ワックスの溶解度パラメーター（SP）値は、原子団の加成性を利用したFedorsの方法〔Polym. Eng. Sci., 14（2）147（1974）〕を用いて算出する方法が挙げられる。

【0132】

これらのワックスは、結着樹脂100質量部に対して1～10質量部含有されていることが好ましく、特に、ポリエステル樹脂重合時にモノマーと一緒に反応

槽に仕込むか、樹脂重合終了後、取り出し前の反応槽に温度がかかっている状態で添加して攪拌し、樹脂に分散させることが、結着樹脂中にワックスを均一に分散する上で好ましい。

【0133】

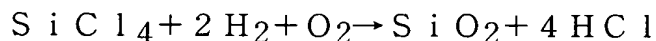
本発明のトナーには、流動性向上剤を添加しても良い。流動性向上剤は、トナー粒子に外添することにより、流動性が添加前後を比較すると増加し得るものである。このような流動性向上剤としては、例えば、フッ化ビニリデン微粉末、ポリテトラフルオロエチレン微粉末の如きフッ素系樹脂粉末；湿式製法シリカ、乾式製法シリカの如き微粉末シリカ、微粉末酸化チタン、微粉末アルミナ、それらをシラン化合物、チタンカップリング剤、シリコンオイルにより表面処理を施した処理シリカ；酸化亜鉛、酸化スズの如き酸化物；チタン酸ストロンチウムやチタン酸バリウム、チタン酸カルシウム、ジルコン酸ストロンチウムやジルコン酸カルシウムの如き複酸化物；炭酸カルシウム及び、炭酸マグネシウムの如き炭酸塩化合物等が挙げられる。

【0134】

好ましい流動性向上剤としては、ケイ素ハロゲン化合物の蒸気相酸化により生成された微粉末であり、いわゆる乾式法シリカ又はヒュームドシリカと称されるものである。例えば、四塩化ケイ素ガスの酸水素焰中における熱分解酸化反応を利用するもので、基礎となる反応式は次のようなものである。

【0135】

【化16】



【0136】

この製造工程において、塩化アルミニウム又は塩化チタン等の他の金属ハロゲン化合物をケイ素ハロゲン化合物と共に用いることによってシリカと他の金属酸化物の複合微粉体を得ることも可能であり、シリカとしてはそれらも包含する。その粒径は、平均の一次粒径として、 $0.001 \sim 2 \mu\text{m}$ の範囲内であることが好ましく、特に $0.002 \sim 0.2 \mu\text{m}$ の範囲内のシリカ微粉体を使用するのが好ましい。

【0137】

ケイ素ハロゲン化合物の蒸気相酸化により生成された市販のシリカ微粉体としては、例えばAEROSIL（日本アエロジル社）130、200、300、380、TT600、MOX170、MOX80、COK84、Ca-O-SiL（CABOT Co. 社）M-5、MS-7、MS-75、HS-5、EH-5、Wacker HDK N 20（WACKER-CHEMIE GMBH社）V15、N20E、T30、T40、D-C Fine Silica（ダウコーニングCo. 社）、Fransol（Fransil社）等の商品名で市販されているものがあり、本発明ではこれらも好適に用いることができる。

【0138】

さらには、本発明に用いられる流動性向上剤としては、前記ケイ素ハロゲン化合物の気相酸化により生成されたシリカ微粉体に疎水化処理した処理シリカ微粉体がより好ましい。前記処理シリカ微粉体において、メタノール滴定試験によって測定された疎水化度が30～80の範囲の値を示すようにシリカ微粉体を処理したものが特に好ましい。

【0139】

疎水化方法としては、シリカ微粉体と反応或いは物理吸着する有機ケイ素化合物等で化学的に処理することによって付与される。好ましい方法としては、ケイ素ハロゲン化合物の蒸気相酸化により生成されたシリカ微粉体を有機ケイ素化合物で処理する。

【0140】

前記有機ケイ素化合物としては、ヘキサメチルジシラザン、トリメチルシラン、トリメチルクロロシラン、トリメチルエトキシシラン、ジメチルジクロロシラン、メチルトリクロロシラン、アリルジメチルクロロシラン、アリルフェニルジクロロシラン、ベンジルジメチルクロロシラン、ブロモメトリジメチルクロロシラン、 α -クロロエチルトリクロロシラン、 β -クロロエチルトリクロロシラン、クロロメチルジメチルクロロシラン、トリオルガノシリルメルカプタン、トリメチルシリルメルカプタン、トリオルガノシリルアクリレート、ビニルジメチルアセトキシシラン、ジメチルエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジフ

エニルジエトキシシラン、ヘキサメチルジシロキサン、1, 3-ジビニルテトラメチルジシロキサン、1, 3-ジフェニルテトラメチルジシロキサン、及び1分子当たり2～12個のシロキサン単位を有し末端に位置する単位にそれぞれ1個宛のSiに結合した水酸基を含有するジメチルポリシロキサン等がある。さらに、ジメチルシリコーンオイルの如きシリコーンオイルが挙げられる。これらは一種或いは二種以上の混合物で用いられる。

【0141】

前記流動性向上剤は、BET法で測定した窒素吸着による比表面積が $30\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、好ましくは $50\text{ m}^2/\text{g}$ 以上のものが良好な結果を与える。トナー100質量部に対して流動性向上剤を総量で0.01～8質量部、好ましくは0.1～4質量部使用することが良い。

【0142】

本発明のトナーは、前記流動性向上剤と混合して、また必要に応じてさらに他の外添剤（例えば帯電制御剤等）と混合して一成分現像剤として用いることができ、またキャリアと併用して二成分現像剤として用いることができる。二成分現像方法に用いる場合のキャリアとしては、従来知られているものがすべて使用可能であるが、具体的には、表面酸化又は未酸化の鉄、ニッケル、コバルト、マンガ、クロム、希土類等の金属及びそれらの合金又は酸化物等の、平均粒径 $20\sim300\text{ }\mu\text{m}$ の粒子が好ましくは使用される。

【0143】

また、それらキャリア粒子の表面に、スチレン系樹脂、アクリル系樹脂、シリコーン系樹脂、フッ素系樹脂、ポリエステル樹脂等の物質を付着又は被覆させたもの等が好ましく使用される。

【0144】

本発明のトナーは、前述した物性等を備えるものであれば、その製造方法については特に限定されず、公知の種々の製造方法を採用し得る。本発明のトナーを製造する方法として一例を以下に示す。

【0145】

本発明のトナーを作製する方法としては、ポリエステル樹脂を主成分とする結

着樹脂及び着色剤を少なくとも含有する混合物が材料として用いられるが、必要に応じて磁性体やワックス、荷電制御剤、その他の添加剤等が用いられる。これらの材料をヘンシェルミキサー又はボールミルの如き混合機により十分混合してから、ロール、ニーダー及びエクストルーダーの如き熱混練機を用いて熔融、捏和及び混練して、樹脂類を互いに相溶せしめた中にワックスや磁性体を分散せしめ、冷却固化後、粉碎及び分級を行ってトナーを得ることができる。本発明のトナーの製造方法は、状況に応じて以下の公知の製造装置を用いることができる。

【0146】

トナー製造装置としては、例えば混合機としては、ヘンシェルミキサー（三井鉱山社製）；スーパーミキサー（カワタ社製）；リボコーン（大川原製作所社製）；ナウターミキサー、タービュライザー、サイクロミックス（ホソカワミクロン社製）；スパイラルピンミキサー（太平洋機工社製）；レーディゲミキサー（マツボー社製）が挙げられ、混練機としては、KRCニーダー（栗本鉄工所社製）；ブス・コ・ニーダー（B u s s 社製）；TEM型押し出し機（東芝機械社製）；TEX二軸混練機（日本製鋼所社製）；PCM混練機（池貝鉄工所社製）；三本ロールミル、ミキシングロールミル、ニーダー（井上製作所社製）；ニーデックス（三井鉱山社製）；MS式加圧ニーダー、ニダールーダー（森山製作所社製）；バンバリーミキサー（神戸製鋼所社製）が挙げられる。

【0147】

粉碎機としては、カウンタージェットミル、ミクロンジェット、イノマイザ（ホソカワミクロン社製）；IDS型ミル、PJMジェット粉碎機（日本ニューマチック工業社製）；クロスジェットミル（栗本鉄工所社製）；ウルマックス（日曹エンジニアリング社製）；SKジェット・オー・ミル（セイシン企業社製）；クリプトロン（川崎重工業社製）；ターボミル（ターボ工業社製）スーパーローター（日清エンジニアリング社製）が挙げられる。

【0148】

分級機としては、クラッシャー、マイクロクラッシファイアー、スペディッククラッシファイアー（セイシン企業社製）；ターボクラッシファイアー（日清エンジニアリング社製）；ミクロンセパレータ、ターボプレックス（ATP）、

TSPセパレータ（ホソカワミクロン社製）；エルボジェット（日鉄鉱業社製）
、ディスパージョンセパレータ（日本ニューマチック工業社製）；YMマイクロ
カット（安川商事社製）が挙げられる。

【0149】

粗粒等をふるい分けるために用いられる篩い装置としては、ウルトラソニック
（晃栄産業社製）；レゾナシープ、ジャイロシフター（徳寿工作所社）；バイブ
ラソニックシステム（ダルトン社製）；ソニクリーン（新東工業社製）；ターボ
スクリーナー（ターボ工業社製）；マイクロシフター（榎野産業社製）；円形振動
篩い等が挙げられる。

【0150】

本発明のトナーは、その種類に応じて適切な構成を有する公知の画像形成装置
を用い、画像形成に利用することができる。また、本発明のトナーを画像形成に
用いる際、上述の如きトナーを有する現像装置と像担持体（感光ドラム等）、帯
電部材、クリーニング部材等の構成要素のうち、複数のものを装置ユニットとし
て一体に結合してプロセスカートリッジを構成し、このプロセスカートリッジを
装置本体に対して着脱可能に装着して使用するのも好ましい形態の一つである。
例えば、帯電部材及び現像装置を感光ドラムとともに一体に支持してプロセスカ
ートリッジを形成し、装置本体に着脱可能な単一ユニットとし、装置本体のレー
ル等の案内手段を用いて着脱可能に装着される構成にすることができる。

【0151】

本発明のトナーに係る各種物性の測定について以下に説明する。本発明では、
トナー及び架橋ポリエステル成分のMI、トナー及び結着樹脂のTHF可溶分の
分子量分布、THF不溶分の含有量、Tg（ガラス転移温度）、結着樹脂の酸価
、水酸基価は、以下に示す方法によって測定することができる。

【0152】

（1）トナー及び架橋ポリエステル成分のMI測定法

メルトインデックス（MI）は、JIS K7210記載の装置を用いて、下
記測定条件下、手動切り取り法で測定を行う。この時、測定値は10分値に換算
する。

測定温度：125℃（トナー）、190℃（架橋ポリエステル成分）

荷重：5kg（トナー）、10kg（架橋ポリエステル成分）

試料充填量：5～10g

【0153】

（2）トナーのTHF可溶分の分子量の測定

ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）によるクロマトグラムの分子量は次の条件で測定される。

【0154】

40℃のヒートチャンバー中でカラムを安定化させ、この温度におけるカラムに、溶媒としてテトラヒドロフラン（THF）を毎分1mlの流速で流す。カラムとしては、 $10^3 \sim 2 \times 10^6$ の分子量領域を適確に測定するために、市販のポリスチレンゲルカラムを複数組み合わせるのが良く、例えば昭和電工社製のshodex GPC KF-801、802、803、804、805、806、807、800Pの組み合わせや、東ソー社製のTSK gel G1000H（H_{XL}）、G2000H（H_{XL}）、G3000H（H_{XL}）、G4000H（H_{XL}）、G5000H（H_{XL}）、G6000H（H_{XL}）、G7000H（H_{XL}）、TSK guard columnの組み合わせを挙げることができるが、特に昭和電工社製のshodex KF-801、802、803、804、805、806、807の7連カラムの組み合わせが好ましい。

【0155】

一方で、トナーをTHFに分散し溶解後、1晩静置した後、サンプル処理フィルター（ポアサイズ0.2～0.5μm、例えばマイシヨリディスクH-25-2（東ソー社製）などを使用できる。）で濾過し、その濾過を試料として用いる。試料濃度として樹脂成分が0.5～5mg/mlとなるように調整したトナーのTHF溶液を50～200μl注入して測定する。なお、検出器にはRI（屈折率）検出器を用いる。

【0156】

試料の分子量測定にあたっては、試料の有する分子量分布を、数種の単分散ポリスチレン標準試料により作成された検量線の対数値とカウント数との関係から

算出する。検量線作成用の標準ポリスチレン試料としては、例えば、Pressure Chemical Co. 製あるいは、東洋ソーダ工業社製の分子量が 6×10^2 、 2.1×10^3 、 4×10^3 、 1.75×10^4 、 5.1×10^4 、 1.1×10^5 、 3.9×10^5 、 8.6×10^5 、 2×10^6 、 4.48×10^6 のものを用い、少なくとも 10 点程度の標準ポリスチレン試料を用いるのが適当である。

【0157】

(3) THF 不溶分量

ポリエステル樹脂又はトナーを秤量し、円筒ろ紙（例えば No. 86 R サイズ 28×10 mm 東洋ろ紙社製）に入れてソックスレー抽出器にかける。溶媒として THF 200 ml を用いて、16 時間抽出する。このとき、THF の抽出サイクルが約 4～5 分に 1 回になるような還流速度で抽出を行う。抽出終了後、円筒ろ紙を取り出し、秤量することによってポリエステル樹脂又はトナーの不溶分を得る。

【0158】

トナーが樹脂成分以外の磁性体又は顔料の如き、THF 不溶分を含有している場合、円筒ろ紙に入れたトナーの質量を $W1$ g とし、抽出された THF 可溶樹脂成分の質量を $W2$ g とし、トナーに含まれている樹脂成分以外の THF 不溶成分の質量を $W3$ g とすると、トナー中の樹脂成分の THF 不溶分の含有量は下記式から求められる。

【0159】

【数1】

$$\text{THF 不溶分(質量\%)} = [W1 - (W3 + W2)] / (W1 - W3) \times 100$$

【0160】

(4) ガラス転移温度の測定 (T_g) の測定

トナー及び結着樹脂の T_g は、示差走査熱量計 (DSC 測定装置)、DSC-7 (パーキンエルマー社製)、DSC 2920 (TA インストルメンツジャパン社製) や他機種を用いて、ASTM D3418-82 に準じて測定する。

測定試料は 5～20 mg、好ましくは 10 mg を精密に秤量する。これをアル

ミパン中に入れ、リファレンスとして空のアルミパンを用い、測定温度範囲 30 ~ 200℃の間で、昇温速度 10℃/min で常温常湿下で測定を行う。この昇温過程で、温度 40 ~ 100℃の範囲において比熱変化が得られる。このときの比熱変化が出る前と出た後のベースラインの中間点の線と示差熱曲線との交点を、本発明におけるトナー及び結着樹脂のガラス転移温度 (T_g) とする。

【0161】

(5) 酸価の測定

下記 1) ~ 5) の操作により求められる。基本操作は J I S K-0070 に属する。

【0162】

1) 試料はあらかじめ結着樹脂 (重合体成分) 以外の添加物を除去して使用する。試料の結着樹脂以外の成分の含有量を求めておく。トナー又は結着樹脂の粉碎品 0.5 ~ 2.0 g を精秤する。このときの結着樹脂成分を W_g とする。

【0163】

2) 300 (ml) のビーカーに試料を入れ、トルエン/エタノール (4/1) の混合液 150 (ml) を加え溶解する。

【0164】

3) 0.1 mol/l の KOH のエタノール溶液を用いて、電位差滴定測定装置を用いて測定する。この滴定には、例えば、京都電子株式会社の電位差的測定装置 AT-400 (win workstation) と ABP-410 電動ビュレットとを用いての自動滴定が利用できる。

【0165】

4) この時の KOH 溶液の使用量を S (ml) とする。同時にブランクを測定して、この時の KOH の使用量を B (ml) とする。

【0166】

5) 下記式により酸価を計算する。なお下記式中の f は KOH のファクターである。

【0167】

【数 2】

$$\text{酸価 (mg KOH/g)} = \{(S-B) \times f \times 5.61\} / W$$

【0168】

(6) 水酸基価の測定

下記1)～8)の操作により求められる。基本操作はJIS K-0070に属する。

【0169】

1) 試料はあらかじめ結着樹脂(重合体成分)以外の添加物を除去して使用するか、試料の結着樹脂以外の成分の含有量を求めておく。トナー又は結着樹脂の粉碎品0.5～2.0gを200ml平底フラスコに精秤する。

【0170】

2) これにアセチル化試薬(無水酢酸25gを全量フラスコ(100ml)に取り、ピリジンを加えて全量を100mlにし、十分攪拌する)を5mlを加える。なお試料が溶解しにくい場合は、少量のピリジンを追加するか、キシレン又はトルエンを加え溶解する。

【0171】

3) フラスコの口に小さなロートを置き、温度95～100℃のグリセリン浴中に低部約1cmを浸して加熱する。フラスコの首がグリセリン浴の熱を受けて温度が上がるのを防ぐために、中に丸い穴をあけた厚紙の円板をフラスコの首の付け根に被せる。

【0172】

4) 1時間後フラスコにグリセリン浴から取り出し、放冷後ロートから水1mlを加えて振り動かし無水酢酸を分解する。

【0173】

5) さらに分解を完全にするため、再びフラスコをグリセリン浴中で10分間加熱し、放冷後エタノール5mlでロート及びフラスコ壁を洗う。

【0174】

6) フェノールフタレイン溶液数滴を指示薬として加え、0.5kmol/m³水酸化カリウムエタノール溶液で滴定し、指示薬の薄い紅色が約30秒間続いたときを終点とする。

【0175】

7) 樹脂を入れないで2)～6)を空試験として行う。

【0176】

8) 下記式により水酸基価を計算する。

【0177】

【数3】

$$A = \left[\{ (B - C) \times 28.05 \times f \} / S \right] + D$$

(但し、Aは水酸基価 (mg KOH/g) であり、Bは空試験に用いた0.5 kmol/m³水酸化カリウムエタノール溶液の量 (ml) であり、Cは滴定に用いた0.5 kmol/m³水酸化カリウムエタノール溶液の量 (ml) であり、fは0.5 kmol/m³水酸化カリウムエタノール溶液のファクターであり、Sは試料中に含まれる結着樹脂の量 (g) であり、Dは試料の酸価である。なお式中「28.05」は水酸化カリウムの式量 (56.11×1/2) である。)

【0178】

【実施例】

以下に、実施例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、これは本発明を何ら限定するものではない。

【0179】

[結着樹脂製造例]

(ポリエステル樹脂製造例1)

- ・テレフタル酸 25質量部
- ・無水トリメリット酸 3質量部
- ・式(A)で表されるビスフェノール誘導体 (R:プロピレン基でx+y=2, 2)

72質量部

これらに触媒としてジブチルスズオキサイド0.5質量部を添加し、220℃で縮合重合して、THF不溶分を含まない低分子量ポリエステル樹脂L-1 (Tg 56℃、ピーク分子量=9100、THF不溶分0wt%)を得た。

【0180】

(ポリエステル樹脂製造例 2)

- ・テレフタル酸 18 質量部
- ・イソフタル酸 3 質量部
- ・無水トリメリット酸 7 質量部
- ・式 (A) で表されるビスフェノール誘導体 (R: プロピレン基で $x + y = 2$. 2)

70 質量部

- ・ノボラック型フェノール樹脂 (核体数約 5. 6) の 5. 6 モル EO 付加物

2 質量部

これらに触媒としてジブチルスズオキサイド 0. 5 質量部を添加し、240℃で縮合重合して、架橋ポリエステル樹脂 H-1 (T_g 56℃、THF 不溶分 37 wt %、MI (190℃) = 1. 1) を得た。

【0181】

(ポリエステル樹脂製造例 3)

- ・テレフタル酸 15 質量部
- ・イソフタル酸 4 質量部
- ・無水トリメリット酸 9 質量部
- ・式 (A) で表されるビスフェノール誘導体 (R: プロピレン基で $x + y = 2$. 2)

70 質量部

- ・ノボラック型フェノール樹脂 (核体数約 5. 6) の 5. 6 モル EO 付加物

2 質量部

これらに触媒としてジブチルスズオキサイド 0. 5 質量部を添加し、240℃で縮合重合して、架橋ポリエステル樹脂 H-2 (T_g 58℃、THF 不溶分 49 wt %、MI (190℃) = 0. 2) を得た。

【0182】

(ポリエステル樹脂製造例 4)

- ・テレフタル酸 21 質量部
- ・イソフタル酸 5 質量部

・無水トリメリット酸 3 質量部

・式 (A) で表されるビスフェノール誘導体 (R: プロピレン基で $x + y = 2$. 2)

70 質量部

・ノボラック型フェノール樹脂 (核体数約 5. 6) の 5. 6 モル EO 付加物

1 質量部

これらに触媒としてジブチルスズオキサイド 0. 5 質量部を添加し、240℃で縮合重合して、架橋ポリエステル樹脂 H-3 (Tg 55℃、THF 不溶分 22 wt %, MI = 6. 3) を得た。

【0183】

(ポリエステル樹脂製造例 5)

・テレフタル酸 18 質量部

・イソフタル酸 5 質量部

・無水トリメリット酸 5 質量部

・式 (A) で表されるビスフェノール誘導体 (R: プロピレン基で $x + y = 2$. 2)

70 質量部

・ノボラック型フェノール樹脂 (核体数約 5. 6) の 5. 6 モル EO 付加物

2 質量部

これらに触媒としてジブチルスズオキサイド 0. 5 質量部を添加し、240℃で縮合重合して、架橋ポリエステル樹脂 H-4 (Tg 57℃、THF 不溶分 13 wt %, MI (190℃) = 11. 1) を得た。

【0184】

(ポリエステル樹脂製造例 6)

・テレフタル酸 18 質量部

・イソフタル酸 3 質量部

・無水トリメリット酸 7 質量部

・式 (A) で表されるビスフェノール誘導体 (R: プロピレン基で $x + y = 2$. 2)

72 質量部

これらに触媒としてジブチルスズオキサイド 0.5 質量部を添加し、240℃で縮合重合して、架橋ポリエステル樹脂 H-5 (T_g 59℃、THF 不溶分 15 wt %、MI = 11.8) を得た。

【0185】

(ポリエステル樹脂製造例 7)

- ・テレフタル酸 11 質量部
- ・イソフタル酸 5 質量部
- ・無水トリメリット酸 10 質量部
- ・式 (A) で表されるビスフェノール誘導体 (R: プロピレン基で $x + y = 2$ 、2)

74 質量部

これらに触媒としてジブチルスズオキサイド 0.5 質量部を添加し、240℃で縮合重合して、架橋ポリエステル樹脂 H-6 (T_g 54℃、THF 不溶分 12 wt %、MI (190℃) = 18.3、ピーク分子量 = 23100) を得た。

【0186】

[結着樹脂 1～5、及び 7 の製造]

表 1 に示すような比率で低分子量ポリエステル樹脂と架橋ポリエステル樹脂を秤量し、ヘンシェルミキサー (三井三池化工機社製) で予備混合し、KRC ニーダー S1 (栗本鉄工所社製) にて吐出の樹脂温度が 150℃になるような条件で熔融ブレンドを行い、結着樹脂を得た。得られた結着樹脂の酸価、水酸基価を表 1 に示す。尚、結着樹脂 6 については、架橋ポリエステル樹脂 H-6 を低分子量ポリエステル樹脂とブレンドせずにそのまま結着樹脂として使用したため、上記熔融ブレンドは行っていないので、架橋ポリエステル樹脂 H-6 の酸価、水酸基価を示す。

【0187】

【表 1】

表 1

結着樹脂	低分子量 ^ホ リエステル		架橋 ^ホ リエステル		酸価 (mgKOH/g)	水酸基価 (mgKOH/g)
	種類	質量部	種類	質量部		
結着樹脂1	低分子量 ^ホ リエステル樹脂L-1	50質量部	架橋 ^ホ リエステル樹脂H-1	50質量部	18	31
結着樹脂2	低分子量 ^ホ リエステル樹脂L-1	50質量部	架橋 ^ホ リエステル樹脂H-2	50質量部	11	21
結着樹脂3	低分子量 ^ホ リエステル樹脂L-1	50質量部	架橋 ^ホ リエステル樹脂H-3	50質量部	31	28
結着樹脂4	低分子量 ^ホ リエステル樹脂L-1	30質量部	架橋 ^ホ リエステル樹脂H-4	70質量部	14	46
結着樹脂5	低分子量 ^ホ リエステル樹脂L-1	30質量部	架橋 ^ホ リエステル樹脂H-5	70質量部	36	22
結着樹脂6	—	—	架橋 ^ホ リエステル樹脂H-6	100質量部	33	35
結着樹脂7	低分子量 ^ホ リエステル樹脂L-1	30質量部	架橋 ^ホ リエステル樹脂H-6	70質量部	44	49

【0188】

<磁性酸化鉄の製造例 1>

硫酸第一鉄水溶液中に、鉄元素に対しケイ素元素の含有量が0.60%となるようにケイ酸ソーダを添加した後、苛性ソーダ溶液を混合し、水酸化第一鉄を含む水溶液を調製した。水溶液のpHを10に調整しながら空気を吹き込み、80乃至90℃で酸化反応を行い、種晶を生成させるスラリー液を調製した。

【0189】

種晶の生成が確認されたら、このスラリー液にさらに硫酸第一鉄水溶液を適宜加え、スラリー液のpHを10に調整しながら空気を吹き込み酸化反応を進めた。その間に、未反応の水酸化第一鉄濃度を調べながら反応の進行率を調べつつ、適宜硫酸亜鉛を加え、さらに水溶液のpHを酸化反応の初期はpHを9に、反応中期にはpHを8に、反応後期にはpHを6にというように段階的に調整することで磁性酸化鉄内での金属元素の分布を制御し、酸化反応を完結させた。

【0190】

次いで、アルミニウム元素を含有させるために、該ケイ素元素を含有する磁性酸化鉄粒子が生成しているアルカリ性懸濁液中に水可溶性アルミニウム塩を生成粒子に対してアルミ元素換算で0.20%になるように添加した後、pHを6～8の範囲に調整して、磁性酸化鉄表面にアルミ水酸化物として析出させた。

【0191】

次いで口過、水洗、乾燥、解砕することにより、磁性酸化鉄表面にアルミニウム元素を有する磁性酸化鉄を得た。生成した磁性酸化鉄粒子を常法により洗浄、ろ過乾燥した。

【0192】

得られた磁性酸化鉄粒子の一次粒子は、凝集して凝集体を形成しているので、ミックスマラーを使用して磁性酸化鉄粒子の凝集体に圧縮力及びせん断力を付与して、前記凝集体を解砕して磁性酸化鉄粒子を一次粒子にすると共に、磁性酸化鉄粒子の表面を平滑にし、表2に示すような特性を有する磁性酸化鉄1を得た。

【0193】

<磁性酸化鉄粒子の製造例2～5>

ケイ酸ソーダ、硫酸亜鉛、水可溶性アルミニウム塩の添加量、添加時期、及び水溶液のpH等を変化させて、表2に示す物性を有する磁性酸化鉄2～5を得た。

【0194】

【表2】

表2

磁性体	等電点 (pH)	Si (%)	Zn (%)	Al (%)	σ_r (Am ² /kg)	粒径 (μ m)
磁性酸化鉄1	6.8	0.60	0.57	0.20	6.4	0.18
磁性酸化鉄2	5.3	0.71	0.64	0.10	5.7	0.20
磁性酸化鉄3	8.8	0.44	0.35	0.37	7.2	0.17
磁性酸化鉄4	4.7	0.69	0.55	—	6.8	0.18
磁性酸化鉄5	9.2	0.34	0.25	0.49	7.9	0.15

【0195】

<実施例1>

- ・結着樹脂1 100質量部
- ・磁性酸化鉄1 100質量部
- ・モノアゾ鉄化合物（化学式VI） 2質量部
- ・アルミニウムの芳香族ヒドロキシカルボン酸化合物
（3，5－ジ－t－ブチルサリチル酸化合物VIII） 0.5質量部
- ・フィッシャートロプシュワックス（SP値＝8.4） 4質量部

上記原材料をヘンシェルミキサーで予備混合した後、150℃、250rpmに設定した二軸混練押し出し機（PCM30：池貝鉄工所社製）によって混練した。得られた混練物を冷却しカッターミルで粗粉碎した後、得られた粗粉碎物を

、ターボミル（T-250：ターボ工業社製）を用いて、排出口の温度が45℃になるように設定して微粉碎し、得られた微粉碎粉を固定壁型風力分級機で分級して、重量平均径（ D_{4} ）6.4 μm 、トナーの個数分布における粒径4.00 μm 以下のトナー粒子の割合23.2（個数%）、体積分布における粒径10.1 μm 以上のトナー粒子の割合0.8（体積%）の負帯電性磁性トナーを得た。

【0196】

このトナー100質量部に負帯電性疎水性シリカ（BET比表面積200 m^2/g の乾式シリカを、ヘキサメチルジシラザン10 wt%とジメチルシリコーンオイル（粘度100 cSt）20 wt%で疎水化処理した、メタノールウェッタビリティ80%、BET比表面積120 m^2/g の疎水性シリカ微粉体）1.2質量部をヘンシェルミキサーで外添混合しトナー1を得た。トナー1の組成を表3に、トナー1の物性を表4にそれぞれ示す。

【0197】

【表 3】

表 3

	結着樹脂	磁性体	ワックス (SP値)	荷電制御剤 1 : 質量部	荷電制御剤 2 : 質量部
実施例 1	結着樹脂 1	磁性酸化鉄 1	フィッシャー-トウ・シュワツクス (8.4)	モ/アリ* 鉄化合物 (化合物 VI) : 2部	7-メチル-2-ナフチル硫酸化合物 (化学式 VIII) 0.5部
実施例 2	結着樹脂 2	磁性酸化鉄 1	フィッシャー-トウ・シュワツクス (8.4)	モ/アリ* 鉄化合物 (化合物 VI) : 2部	7-メチル-2-ナフチル硫酸化合物 (化学式 VIII) 0.5部
実施例 3	結着樹脂 3	磁性酸化鉄 1	フィッシャー-トウ・シュワツクス (8.4)	モ/アリ* 鉄化合物 (化合物 VI) : 2部	7-メチル-2-ナフチル硫酸化合物 (化学式 VIII) 0.5部
実施例 4	結着樹脂 4	磁性酸化鉄 1	ホ*リエレンワックス (8.7)	モ/アリ* 鉄化合物 (化合物 VI) : 2部	7-メチル-2-ナフチル硫酸化合物 (化学式 VIII) 0.5部
実施例 5	結着樹脂 5	磁性酸化鉄 1	ホ*リエレンワックス (8.7)	モ/アリ* 鉄化合物 (化合物 VI) : 2部	7-メチル-2-ナフチル硫酸化合物 (化学式 VIII) 0.5部
実施例 6	結着樹脂 3	磁性酸化鉄 1	7-メコ-1-変性ワックス (9.2)	モ/アリ* 鉄化合物 (化合物 VI) : 2部	7-メチル-2-ナフチル硫酸化合物 (化学式 VIII) 0.5部
実施例 7	結着樹脂 3	磁性酸化鉄 2	フィッシャー-トウ・シュワツクス (8.4)	モ/アリ* 鉄化合物 (化合物 VI) : 2部	7-メチル-2-ナフチル硫酸化合物 (化学式 VIII) 0.5部
実施例 8	結着樹脂 3	磁性酸化鉄 3	7-メコ-1-変性ホ*リエレンワックス (9.2)	モ/アリ* 鉄化合物 (化合物 VI) : 2部	7-メチル-2-ナフチル硫酸化合物 (化学式 VIII) 0.5部
比較例 1	結着樹脂 6	磁性酸化鉄 4	酸変性ホ*リエレンワックス (9.5)	モ/アリ* 7-メコ化合物 (化合物 VII) : 1部	7-メチル-2-ナフチル硫酸化合物 (化学式 VIII) 0.5部
比較例 2	結着樹脂 7	磁性酸化鉄 5	イスワックス (9.3)	モ/アリ* 7-メコ化合物 (化合物 VII) : 1部	なし

【0198】

【表 4】

表 4

	透過率80%時の トナー濃度 (%)	透過率10%時の トナー濃度 (%)	ピーク 分子量	分子量 1万以下 (質量%)	THF 不溶分 (質量%)	トナー MI (g/min)
実施例1	59	60	9500	62	21	1.7
実施例2	52	54	9200	68	23	0.6
実施例3	53	54	9600	55	12	5.4
実施例4	51	53	9500	51	7	9.5
実施例5	50	54	9300	54	6	8.9
実施例6	49	52	9600	53	11	5.7
実施例7	48	50	9700	56	12	5.5
実施例8	46	49	9600	54	12	5.6
比較例1	41	48	23700	41	8	5.1
比較例2	43	52	13500	47	3	12.3

【0199】

このトナーを以下の項目について評価した。

【0200】

[定着試験]

ヒューレットパッカード社製レーザービームプリンタ：L a s e r J e t 4 1 0 0 の定着器を取り出し、定着装置の定着温度を任意に設定できるようにし、かつプロセススピードを 290 mm/sec となるようにした外部定着器を用いた。この外部定着器を $160 \sim 220^\circ\text{C}$ の範囲で 5°C おきに温調し、普通紙 (75 g/m^2) 紙に現像したベタ黒 (紙上トナー現像量を 0.6 mg/cm^2 に設定) 未定着画像の定着を行い、得られた画像を 4.9 kPa の荷重をかけたシルボン紙で5往復摺擦し、摺擦前後の画像濃度の濃度低下率が 10% 以下になる点を定着温度とした。この温度が低いほど低温定着性に優れたトナーである。

【0201】

高温オフセット性については、プロセススピードを 100 mm/sec にし、 $200 \sim 240^\circ\text{C}$ の範囲で 5°C おきに温調し、未定着画像の定着を行い、画像上のオフセット現象による汚れを目視で確認し、発生した温度を高温オフセット性とした。この温度が高いほど高温オフセット性に優れたトナーである。

【0202】

[現像耐久試験]

市販のレーザービームプリンタ Laser Jet 4100 (A4、24枚／分：Hewlett Packard社製) を2倍のプロセススピード (290 mm／sec) に改造して、常温常湿 (23℃、60%RH) 環境にて、A4サイズの画像面積率が4%の原稿で、A4サイズの75 g／m²の転写紙を用いて1000枚の画出し試験を行い、ベタ黒画像濃度の測定を行った。画像濃度の測定は、マクベス濃度計 (マクベス社製) でSPIフィルターを使用して反射濃度を測定することにより行い、5点平均で算出した。

【0203】

また、常温低湿 (23℃、5%RH) 環境にてA4サイズの画像面積率1%の原稿で75 g／m²の転写紙に連続で両面印刷を5000枚行った。これらの試験後にベタ黒画像を10枚出力し、先のベタ黒画像濃度の測定と同様に画像濃度の測定を行った。この1枚目のベタ黒画像濃度と10枚目のベタ黒画像濃度を下記の表に示す。画像濃度の差がない場合はチャージアップしていないことを示し、チャージアップしている場合は1枚目の画像濃度が薄く、10枚目の画像濃度は濃くなる傾向がある。

【0204】

また、高温高湿環境 (32.5℃、80%RH) で5000枚画出し試験を行った後、3日間放置してベタ黒画像を出力して画像濃度を測定し、高温高湿環境放置後の画像濃度の低下を確認した。

【0205】

[端部オフセット]

A5サイズの転写紙に100枚画出しを行った後、連続してA4サイズの転写紙に100枚の画出しを行い、A4サイズ紙端部に何枚目まで端部オフセットが発生しているかを観察し、以下の基準で評価した。トナー1の評価結果を表5に示す。

A：発生なし

B：10枚目までに消える

C：30枚目までに消える

D：50枚目までに消える

E: 51枚以上

【0206】

<実施例2～8>

表3に示したようなトナー材料構成に変わる以外は、実施例1と同様にして、トナー2～8を得た。得られたトナーの組成を表3に、得られたトナーの物性を表4にそれぞれ示す。また、得られたトナーをトナー1と同様に評価した。得られたトナーの評価結果を表5に示す。

【0207】

<比較例1、2>

表3に示したようなトナー材料構成に変え、衝突式気流粉碎による微粉碎機を用いた以外は、実施例1と同様にして、比較トナー1、2を得た。得られたトナーの組成を表3に、得られたトナーの物性を表4にそれぞれ示す。また、得られたトナーをトナー1と同様に評価した。得られたトナーの評価結果を表5に示す。

【0208】

【表5】

表5

	定着温度 (°C)	高温ワット 温度 (°C)	端部ワット	常温常湿 耐久後 画像濃度	ファジアップ°評価 における画像濃度		放置後の 画像濃度低下	
					1枚目	10枚目	耐久直後	放置後
実施例1	170	発生なし	A	1.51	1.49	1.49	1.44	1.43
実施例2	175	発生なし	B	1.46	1.44	1.46	1.41	1.37
実施例3	175	235	B	1.45	1.41	1.44	1.40	1.34
実施例4	180	225	B	1.42	1.36	1.40	1.38	1.30
実施例5	185	220	C	1.38	1.30	1.37	1.33	1.23
実施例6	180	220	D	1.34	1.21	1.32	1.30	1.19
実施例7	180	230	D	1.32	1.19	1.31	1.27	1.14
実施例8	185	215	D	1.30	1.11	1.29	1.21	1.02
比較例1	205	230	E	1.34	1.02	1.33	1.25	0.94
比較例2	190	215	E	1.27	0.94	1.26	1.20	0.88

【0209】

【発明の効果】

本発明のトナーは、ポリエステル樹脂を主成分として含む結着樹脂及び着色剤を少なくとも含有し、メタノール及び水の混合溶媒に対するトナーの濡れ性を780nmの波長の光の透過率で測定した場合、透過率が80%のときのメタノール

ル濃度が45～65体積%の範囲内であり、かつ透過率が10%のときのメタノール濃度が45～65体積%の範囲内であり、125℃、5kg荷重におけるトナーのメルトインデックスが0.1～1.0g/10minであり、テトラヒドロフランに不溶な有機成分を結着樹脂に対して5～40質量%含有し、トナーのテトラヒドロフラン可溶分をゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより測定したクロマトグラムにおいて、分子量3000～2万の領域にメインピークを有し、かつテトラヒドロフラン可溶分中の分子量が1万以下の成分の割合が50質量%以上であることから、本発明によれば、定着性、高温オフセット性に優れ、高温高湿環境下に放置後の画像濃度の低下や、低印字率プリント時のチャージアップ現象による画像濃度の低下を防止し、かつ、端部オフセットや尾引きを起こさないトナーを提供することができる。

【0210】

本発明では、ポリエステル樹脂は、テトラヒドロフラン可溶分のメインピーク分子量が3000～2万であり、0～3質量%のテトラヒドロフラン不溶分を有する低分子量ポリエステル成分と、10～60質量%のテトラヒドロフラン不溶分を有する架橋ポリエステル成分とを含有し、かつ架橋ポリエステル成分と低分子量ポリエステル成分の質量比が10：90～90：10であると、疎水特性、定着性、高温オフセット性、及び現像性等の、トナーの各種特性のバランスを適切に制御する上でより一層効果的である。

【0211】

本発明では、190℃、10kg荷重における架橋ポリエステル成分のメルトインデックスが0.1～1.0g/10minであると、現像性、定着性、高温オフセット性、及び端部オフセット性等の、トナーの各種特性を高める上でより一層効果的である。

【0212】

本発明では、架橋ポリエステル成分は、そのモノマー成分として、三価以上の多価カルボン酸と三価以上の多価アルコールとを含有していると、トナーの濡れ性を適切に制御し、端部オフセットやチャージアップを抑制する上でより効果的であり、三価以上の多価アルコールはノボラック型フェノール樹脂のオキシアル

キレンエーテルであり、三価以上の多価カルボン酸はトリメリット酸であると、より一層効果的である。

【0213】

本発明では、結着樹脂100質量部に対し0.1～5質量部のアルミニウムの芳香族ヒドロキシカルボン酸化合物と、結着樹脂100質量部に対し0.1～10質量部のモノアゾ鉄化合物とを含有すると、トナーのチャージアップを防止し、かつトナーの帯電の環境変動を小さくする上でより一層効果的である。

【0214】

本発明では、結着樹脂100質量部に対して30～200質量部の磁性体を含有すると、前述した優れた効果を奏する磁性トナーを構成する上でより一層効果的である。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明の実施例1におけるトナー1の、メタノール濃度に対する透過率を示したグラフである。

【図2】

本発明のトナーの製造における粉碎工程で使用され得る機械式粉碎機の概略断面図である。

【図3】

図2におけるD-D'面での概略的断面図である。

【図4】

図2に示す回転子の斜視図である。

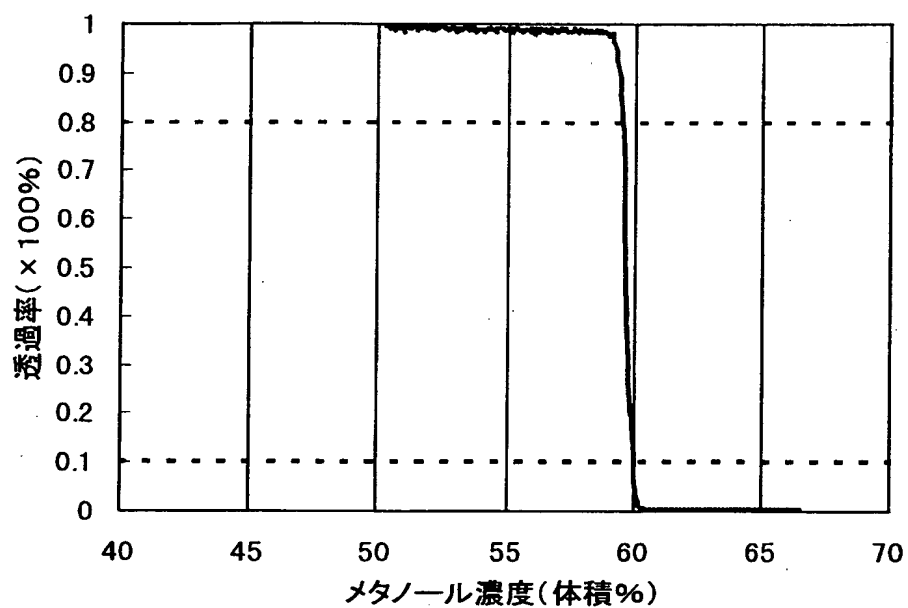
【符号の説明】

- 212 渦巻き室
- 219 パイプ
- 220 ディストリビュータ
- 222 バグフィルター
- 224 吸引ブロワー
- 229 捕集サイクロン

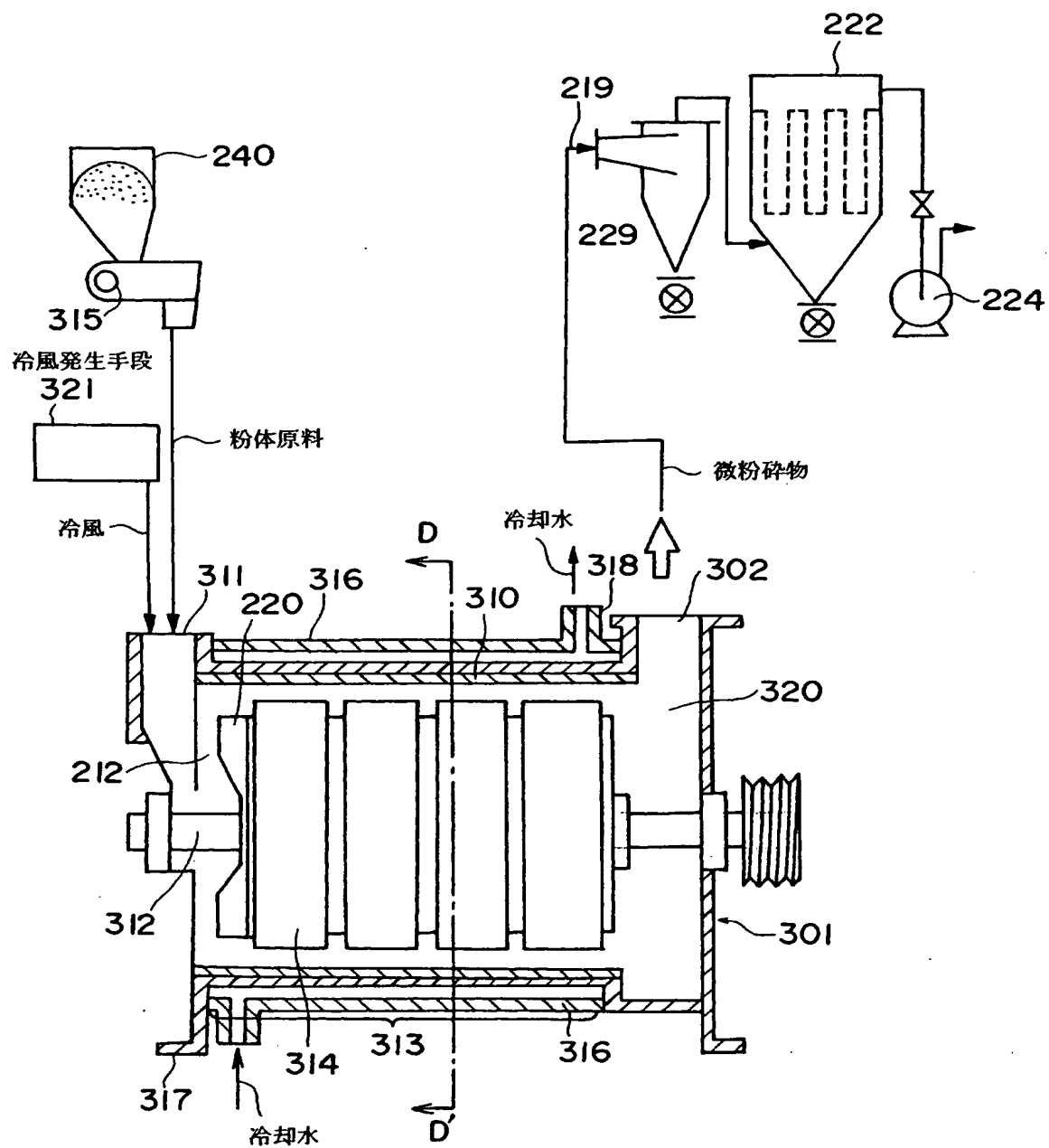
- 3 0 1 機械式粉碎機
- 3 1 0 固定子
- 3 1 1 粉体入口
- 3 1 2 回転軸
- 3 1 3 ケーシング
- 3 1 4 回転子
- 3 1 5 定量供給機
- 3 1 6 ジャケット
- 3 2 0 後室

【書類名】 図面

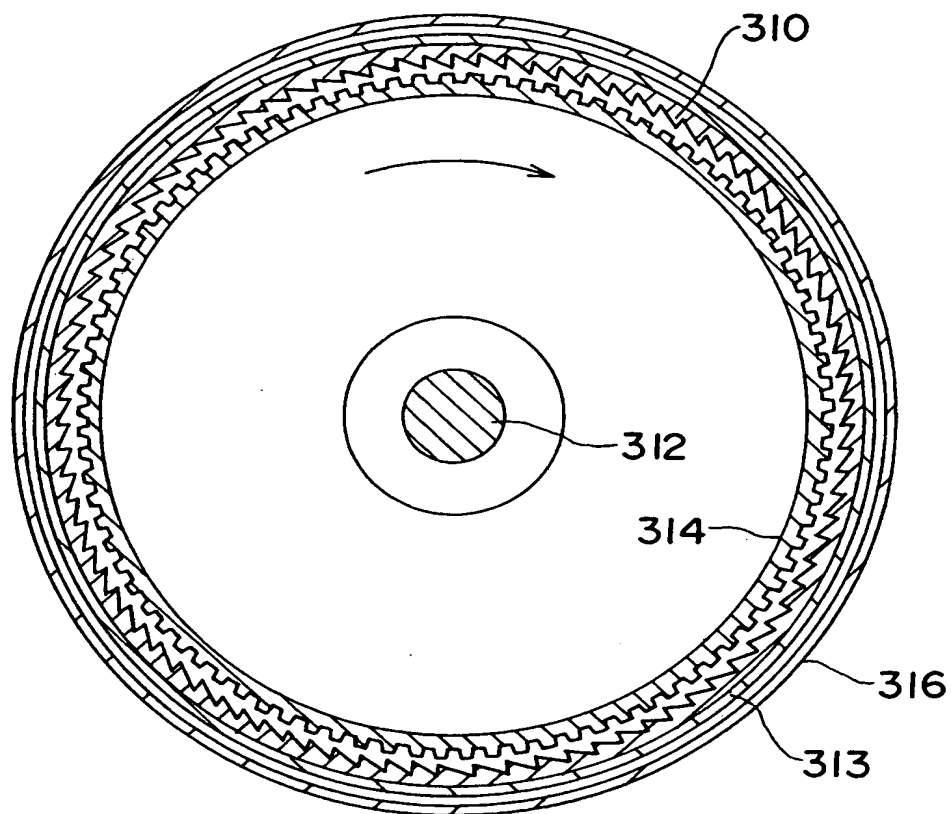
【図 1】



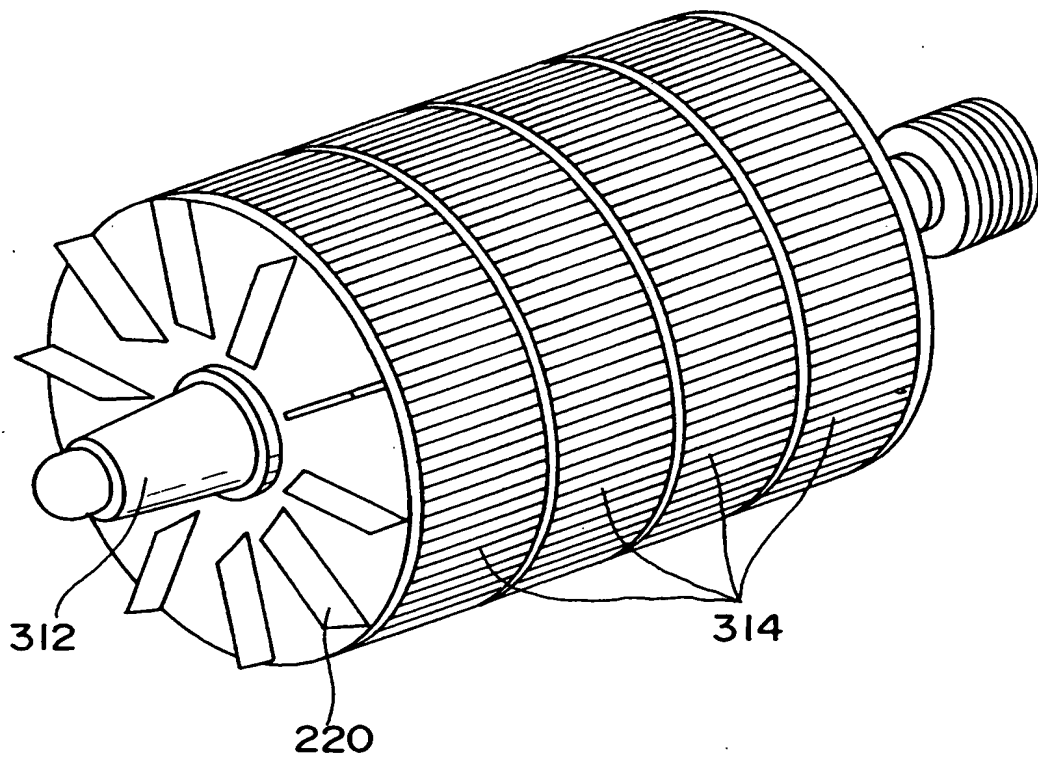
【図 2】



【図 3】



【図 4】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 高温高湿環境下に放置した後の画像濃度の低下や、低印字率でプリントした際のチャージアップ現象による画像濃度の低下を抑制し、かつ、定着性及び高温オフセット性に優れ、端部オフセットの発生を抑制するトナーを提供する。

【解決手段】 ポリエステル樹脂を主成分とする結着樹脂、ワックス及び着色剤を少なくとも含有し、メタノール-水混合溶媒に対するトナーの濡れ性を 7 8 0 n m の波長の光の透過率で測定した場合、透過率が 8 0 % 及び 1 0 % のときのメタノール濃度がそれぞれ 4 5 ～ 6 5 体積%であり、1 2 5 ℃、5 k g 荷重におけるトナーの M I が 0 . 1 ～ 1 0 g / 1 0 m i n であり、T H F 不溶分を結着樹脂に対して 5 ～ 4 0 質量%含有し、トナーの T H F 可溶分の G P C において分子量 3 0 0 0 ～ 2 万の領域にメインピークを有し、かつ T H F 可溶分中の、分子量が 1 万以下の成分の割合が 5 0 質量%以上であるトナー。

【選択図】 なし



特願 2 0 0 2 - 2 8 2 7 3 8

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 1 0 0 7]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 3 0 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都大田区下丸子 3 丁目 3 0 番 2 号

氏 名

キャノン株式会社